PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 9 — 1. Mai 1931 — Redaktionsschluß für Nr. 11 am 14. Mai 1931. — 32. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Falkenhagen, Zur theoretischen Deutung der Spannungsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit starker Elektrolyte. S. 353.

H. Falkenhagen, Bemerkung zur inneren Reibung starker Elektrolyte in sehr verdünnten Lösungen. S. 365.

J. Errera, Dispersion von Hertzschen Wellen in festen Körpern. S. 369.

G. I. Pokrowski, Versuch der Anwendung einiger thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten zur Beschreibung von Erscheinungen in Atomkernen. S. 374.

E. Grossmann und M. Wien, Über den Einfluß der Umgebung auf die Frequenz eines Schwingquarzes. S. 377.

H. Straubel, Einige Versuche mit Ultraschall. S. 379.

Cl. Schaefer und H. Pese, Über die Definition der Sättigung einer Farbe nach Helmholtz. (Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von W. Seitz.) S. 381.

W. Seitz, Über die Definition der Sättigung einer Farbe nach Helmholtz. (Entgegnung auf die Bemerkung der Herren Cl. Schaefer u. H. Pese.) S. 383.

Besprechungen:

A. Gemant, Elektrophysik der Isolierstoffe. S. 383.

E. R. Jaensch, Untersuchungen über die Grundfragen der Akustik und Tonpsychologie. S. 383.

G. P. Barnard, The Selenium Cell, its properties and applications. S. 383.

W. Rogosinski, Fouriersche Reihen. S. 384.

D. Hilbert, Grundlagen der Geometrie. S. 384.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 26: Beryllium. S. 384.

Personalien. S. 384.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur theoretischen Deutung der Spannungsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit starker Elektrolyte.

Von H. Falkenhagen[1]).

In dieser Notiz soll ausführlich[2]) gezeigt werden, in welchem engen Zusammenhang die Relaxationszeit der Ionenwolke, deren Existenz in früheren Mitteilungen[3]) erwiesen worden ist und welche für das Dispersionsphänomen der Leitfähigkeit von Bedeutung geworden ist, mit dem von M. Wien[4]) gefundenen Spannungseffekt der elektrischen Leitfähigkeit starker Elektrolyte steht. Wien fand experimentell ein Anwachsen der Leitfähigkeit mit wachsendem Feld; schließlich steigt die Leitfähigkeit bei ganz hohen Feldern bis zu dem Wert an, welcher der unendlichen Verdünnung entspricht[5]). Wir wollen uns zunächst im folgenden (Teil I) ein theoretisches Bild hiervon machen und im Teil II dieser Arbeit die gesamte Wiensche Kurve der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Feldstärke theoretisch deuten.

I. Das theoretische Bild des Wien-Effektes auf Grund der Relaxationszeit der Ionenwolke.

Zunächst möge zum Verständnis dieser Arbeit an einiges Bekanntes erinnert werden (näheres s. D.F. I und D.F. II). Die Relaxationszeit der Ionenatmosphäre ist von der Größenordnung $\frac{10^{-10}}{\gamma}$ sec. (γ = Konzentration in Mol pro Liter Lösung), während die Dicke der zentrisch-symmetrischen Ionenwolke $\frac{1}{\varkappa}$, die jedes Ion umgibt und deren Ladung das entgegengesetzte Vorzeichen wie die des Zentralions besitzt, von der Größenordnung

$$\frac{10^{-8}}{\sqrt{\gamma}}\ \text{cm},$$

ist. Die Relaxationszeit Θ ist maßgebend für das Vergehen bzw. Entstehen der gesamten Ionenatmosphäre, wenn man sich etwa plötzlich die Zentralladung des Ions fortdenkt oder sich vorstellt, daß das geladene Ion zu einer bestimmten Zeit in die Lösung gesetzt wird. Man kann leicht ausrechnen, daß z. B. im ersten Fall die um das Ion zentrierte Regelmäßigkeit in der Anordnung etwa während der doppelten Relaxationszeit in

---

1) Fellow of the Rockefeller Foundation.

2) Ich hatte gelegentlich einer Gautagung in Leipzig bereits Gelegenheit, über einige Resultate dieser Arbeit kurz zu berichten. S. H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **30**, 163—165, 1929.

3) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 121—132 (im Text mit D.F. I bezeichnet), **29**, 401—426, 1928 (mit D.F. II bezeichnet), Zeitschr. f. Elektrochem. **34**, 562—565, 1928. S. a. H. Falkenhagen und J. W. Willliams, Zeitschr. für Physikal. Chem. Abt. A **137**, 399—420, 1928.

4) M. Wien, Ann. d. Phys. **83**, 327—361, 1927. **85**, 795—811, 1928. S. a. Physik. Zeitschr. **29**, 751 bis 755, 1928; Ann. d. Phys. 5. Folge, **1**, 400—416, 1929.

5) Der experimentelle Verlauf entspricht den Figuren (1—5).

die völlig regellose Orientierung übergeht oder daß sich die Ionenwolke während 2Θ bildet[1]).

Bewegt sich ein Ion in einem äußeren elektrischen Felde, so tritt nach den Überlegungen von Debye und Hückel[2]) ein Überschuß an Ladungsdichte hinter dem Ion und ein Unterschuß an Ladungsdichte vor dem Ion auf; mit anderen Worten, die Ladung der Ionenwolke wird dissymmetrisch. Diese Dissymmetrie in der Ladungsverteilung ruft eine bremsende Kraft, „die Relaxationskraft", hervor und bildet die eine Ursache für die Verminderung der molaren Leitfähigkeit. Die Relaxationskraft für kleine elektrische Feldstärken, für die noch keine Abweichung vom Ohmschen Gesetz besteht, ist der Geschwindigkeit des Ions proportional. Die zweite Ursache für eine solche Verminderung bildet die bremsende „elektrophoretische Kraft", die dadurch zustande kommt, daß die äußere Feldstärke an jedem Volumenelement der Ionenwolke angreift und so das Lösungsmittel zu Zusatzbewegungen veranlaßt, welche die Stokessche Reibungskraft vergrößern. Relaxationskraft und elektrophoretische Kraft sind der Dicke der Ionenatmosphäre umgekehrt proportional und bedingen eine Verminderung der molaren Leitfähigkeit, die dem Kohlrauschschen Gesetz genügt; hiernach nimmt die Leitfähigkeit in verdünnten Lösungen proportional mit der Wurzel aus der molaren Konzentration ab.

Entfernt man plötzlich das äußere Feld, so verschwindet die dissymmetrische Verteilung nach einem zeitlichen Gesetz, das wieder, wie man leicht ausrechnen kann, durch die Relaxationszeit Θ in maßgebender Weise bestimmt ist. Damit erkennt man sofort, warum die Leitfähigkeit in einem elektrischen Wechselfeld von der Frequenz abhängig ist. Wird nämlich die Frequenz so groß, daß die Zeitdauer einer Schwingung mit der Relaxationszeit Θ der Dissymmetrie vergleichbar wird oder sogar erheblich kleiner, so kann sich schließlich die Dissymmetrie nicht mehr voll ausbilden. Die Folge davon ist, daß die Relaxationskraft abnimmt und die molare Leitfähigkeit zunimmt. (Dispersionsphänomen der Leitfähigkeit, Näheres s. D.F. I und D.F. II.)

Während der Dispersionseffekt dadurch gekennzeichnet ist, daß die Dissymmetrie der Ionenwolke bei hohen Frequenzen nicht mehr entstehen kann, kommt der Wien-Effekt dadurch zustande, daß sich bei hohen Feldstärken die Ionenwolke selbst überhaupt nicht mehr ausbilden kann. Wir wollen dies jetzt näher untersuchen. Wenn man, wie es M. Wien getan hat, die Ionen sehr hohen Feldstärken (von der Größenordnung $100000\ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$) aussetzt, so erhalten sie sehr hohe Geschwindigkeiten. Irgendein Ion i der Wertigkeit z_i erfährt in einem elektrischen Felde E (in e.s.E.) die Geschwindigkeit v_i

$$v_i = \frac{z_i \varepsilon E}{\varrho_i} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}, \tag{1}$$

worin ϱ_i die Reibungsgröße des Ions und $\varepsilon = 4{,}774 \times 10^{-10}$ e.s.E. bedeuten. Die Reibungsgröße ϱ_i können wir mittels der vom Experiment her bekannten Beweglichkeit $\bar{L}_i$ ausdrücken (vgl. D.F. II Formel 78). Es gilt

$$\varrho_i = \frac{15{,}35}{\bar{L}_i} z_i^2 \, 10^{-8} \text{ c.g.s.} \tag{2}$$

Folglich wird die Geschwindigkeit v_i

$$v_i = \frac{\varepsilon E \bar{L}_i}{15{,}35 z_i} 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}},$$

oder

$$v_i = 0{,}311 \times 10^{-2} \frac{E \bar{L}_i}{z_i} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}. \tag{3}$$

Messen wir die elektrische Feldstärke in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ (Bezeichnung E^*), so ist die Geschwindigkeit v_i des Ions

$$v_i = 0{,}1033 \times 10^{-4} \frac{E^* \bar{L}_i}{z_i} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}. \tag{3'}$$

Während der Zeit 2Θ, welche die Ionenwolke zum Entstehen oder Vergehen benötigt, hat das Ion die Strecke s_i zurückgelegt; dabei ist

$$s_i = 0{,}207 \times 10^{-4} \frac{E^* \bar{L}_i}{z_i} \Theta \text{ cm}. \tag{4}$$

Messen wir diese Strecke s_i in der Dicke der Ionenatmosphäre $\frac{1}{\varkappa}$, bilden wir also den Ausdruck $\frac{s_i}{1/\varkappa}$, so entsteht

$$\frac{s_i}{1/\varkappa} = 0{,}207 \times 10^{-4} \frac{E^* \bar{L}_i}{z_i} \Theta \varkappa. \tag{5}$$

Wir könnten nun die Ausdrücke für Θ und $1/\varkappa$ (vgl. D.F. II (80) und (81)) in (5) einsetzen und ganz allgemein $\frac{s_i}{1/\varkappa}$ ausrechnen[1]). Wir wollen dies jedoch nicht ausführlich weiter verfolgen,

1) Die Berücksichtigung der Brownschen Bewegung liefert 2Θ s. P. Debye, Sommerfeld-Fest-Schrift 1928. Ohne Rücksicht auf die Brownsche Bewegung entsteht statt dessen 4Θ (s. D.F. I S. 124, Spalte II).

2) s. P. Debye u. E. Hückel, Physik. Zeitschr. 24, 305, 1923.

1) Man würde dann in Übereinstimmung mit den Ausführungen w. u. sofort die Abhängigkeit des Wien-Effektes von Konzentration, Temperatur usw. qualitativ übersehen.

sondern gleich ein spezielles Beispiel heranziehen, um das Wesentliche des Wien-Effektes leichter hervortreten zu lassen. Zu dem Zweck wählen wir als Elektrolyten KCl. Das Lösungsmittel sei Wasser von 18° C. Hier haben die beiden Ionen 1 und 2 nahezu die gleiche Beweglichkeit:

$$L_1 = L_2 = 65\,\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^2}$$

Vermöge (2) resultiert für die Reibungsgröße $\varrho_1 = \varrho_2 = \varrho$

$$\varrho = 0{,}236 \times 10^{-8}\,\mathrm{dyn\,sec\,cm^{-1}}.$$

Es ergeben sich Geschwindigkeit v und Wegstrecke s nach (3′) und (4) zu:

$$v = 6{,}74 \times 10^{-4} E^* \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}}$$

$$s = 13{,}5 \times 10^{-4} E^* \Theta\,\mathrm{cm}.$$

Schließlich ergibt sich:

$$\frac{s}{1/\varkappa} = \frac{2{,}44 \times 10^{-6}}{\sqrt{\gamma}} E^*,$$

da Θ und $1/\varkappa$ in unserem Falle sind:

$$\Theta = \frac{0{,}553}{\gamma} \times 10^{-10}\,\mathrm{sec}$$

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{3{,}06}{\sqrt{\gamma}} \times 10^{-8}\,\mathrm{cm}.$$

Ist die elektrische Feldstärke

$$E^* = 100\,000\,\frac{\mathrm{Volt}}{\mathrm{cm}},$$

und nehmen wir als molare Konzentration $\gamma = 0{,}0001\,\frac{\mathrm{Mol}}{\mathrm{Liter}}$, also

$$\Theta = 0.553 \times 10^{-6}\,\mathrm{sec},$$

$$\frac{1}{\varkappa} = 3{,}06 \times 10^{-6}\,\mathrm{cm}$$

so ist $v = 67{,}4\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}}$, $s = 74{,}5 \times 10^{-6}$ cm und schließlich

$$\frac{s}{1/\varkappa} = 24{,}4.$$

Das K bzw. Cl-Ion würden demnach bei dieser Feldstärke etwa die 25fache Dicke seiner Ionenatmosphäre zurückgelegt haben, in der Zeit, die zum Aufbau der Wolke erforderlich ist. Unter diesen Umständen kann sich aber die Ionenwolke überhaupt kaum mehr ausbilden. In so starken Feldern müßten also Relaxationskraft und elektrophoretische Kraft nahezu verschwinden[1]). Die Leitfähigkeit muß folglich bis zu dem Wert, welcher der unendlichen Verdünnung entspricht, ansteigen. Diese schon 1927 von M. Wien ausgesprochene Vermutung, die hier theoretisch gedeutet worden ist, konnte M. Wien[2]) neuerdings experimentell bestätigen.

II. Nähere qualitative theoretische Ausführungen zum Wieneffekt.

M. Wien hat ganz allgemein die Leitfähigkeitszunahme als Funktion der Feldstärke experimentell untersucht und gelangte zu folgender in

Fig. 1.

Fig. 1 schematisch wiedergegebenen Gestalt der Kurve. Hierin ist

$$\delta^* = \frac{\Lambda_E - \Lambda_{E=0}}{\Lambda_{E=\infty} - \Lambda_{E=0}}$$

als Funktion der Feldstärke E dargestellt. Es bedeuten Λ_E die molare Leitfähigkeit für die Feldstärke E, $\Lambda_{E=0}$ die für die Feldstärke $E = 0$ und $\Lambda_{E=\infty}$, die molare Leitfähigkeit für die Feldstärke $E = \infty$. Dabei ist (vgl. den Teil b der Kurve) für sehr hohe Feldstärken die molare Leitfähigkeit Λ_E von Λ_∞ fast nicht mehr verschieden ($\delta^* \approx 1$), wie ja soeben theoretisch im Zusammenhang mit der Relaxationszeit der Ionenwolke verständlich gemacht worden ist (vgl. I). Für kleine Feldstärken (vgl. den Teil a der Kurve in Fig. 1) haben Joos und Blumentritt[3]) theoretische Überlegungen angestellt, die in gutem Einklang mit den Experimenten von Wien sind und die Abhängigkeit des Wieneffektes von Wertigkeit, Konzentration und Dielektri-

1) Wir werden im Teil II zeigen, daß diese von Debye und mir gelegentlich bereits ausgesprochene Deutung nicht exakt richtig ist. Denn es ist zu bedenken, daß die Relaxationskraft für kleine Geschwindigkeiten des Ions der letzteren proportional ist; würde diese Proportionalität auch bei hohen Geschwindigkeiten weiter bestehen, so würde die Relaxationskraft gegen einen unendlichen großen Wert anwachsen müssen; dies ist hingegen nicht der Fall; vielmehr nähert sich die Relaxationskraft für unendliche hohe Felder einem endlichen Grenzwert, was wiederum zur Folge hat, daß die Leitfähigkeit den Wert bei unendlicher Verdünnung annimmt. (Vgl. S. 359).

2) M. Wien, Ann. d. Phys. (5) **1**, 400, 1929.

3) G. Joos und M. Blumentritt, Physik. Zeitschr. **28**, 836, 1927. M. Blumentritt, Ann. d. Phys. **85**, 812, 1928; V, **1**, 195, 1929.

zitätskonstante wenigstens für verdünnte Lösungen in ihren wesentlichen Zügen richtig wiedergeben. Es ist bisher noch nicht gelungen, den ganzen Verlauf der Kurve in Fig. 1 quantitativ für einfache Elektrolyte zu berechnen, während es für das Dispersionsphänomen hingegen gelungen ist (vgl. D.F. II). Unter vereinfachenden Voraussetzungen ist dieses jedoch für binäre Elektrolyte möglich[1]). Wir wollen jetzt, um das Charakteristische der Erscheinung leichter hervortreten zu lassen, für den Spezialfall eines Elektrolyten, der symmetrisch ist und bei dem die beiden Ionen dieselbe Beweglichkeit besitzen, überlegen, wie die Vermehrung der molaren Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Feldstärke in ihrem gesamten Verlauf bis zu ganz hohen Feldern theoretisch gedeutet werden kann. Wir werden zeigen, wie die Wiensche Kurve in ihrer ganzen Erstreckung theoretisch reproduziert werden kann. Indessen wollen wir die Verhältnisse nicht vollkommen streng behandeln, jedoch so, daß das Wesentliche des Wieneffektes getroffen wird. Es scheint kaum möglich zu sein, den Spannungseffekt quantitativ exakt theoretisch abzuleiten, so wie das im Fall des Dispersionseffektes gelungen ist (vgl. D.F. II); dazu ist der Vorgang, namentlich auch der hydrodynamische Effekt viel zu kompliziert. Wir wollen hier von der elektrophoretischen Wirkung, die im Falle sehr hoher Felder keineswegs mehr von dem Relaxationseffekt zu trennen ist[2]), ganz absehen und außerdem nicht auf die Brownschen Bewegungsschwankungen der Ionen im Sinne von Onsager[3]) achten. Die erhaltenen Resultate können daher nur qualitativ sein.

Wir greifen zunächst auf die schon wiederholt benutzten, auf der verallgemeinerten Gleichung für die Brownsche Bewegung beruhenden Grundgleichungen zurück[4]):

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = \mathrm{Div}\left(\frac{kT}{\varrho_p}\,\mathrm{Grad}\,n_p - \frac{n_p \mathfrak{K}}{\varrho_p}\right), \qquad (6)$$

worin n_p die Zahl der Ionen der Sorte p im cm³, ϱ_p die Reibungsgrößen, $\mathfrak{K}$ die auf die Ionen wirkende Kraft, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeuten. Die Gleichungen (6) beziehen sich zunächst auf das ruhende Koordinatensystem X, Y, Z. Daher ist Div und Grad in (6) geschrieben worden. Wir führen jetzt ein Koordinatensystem x, y, z ein, welches sich mit seinem Anfangspunkt in dem mit der Geschwindigkeit $V \parallel X$ bewegten Ion befindet und sich mit diesem mitbewegt entsprechend den Beziehungen

$$x = X - Vt;\ y = Y;\ z = Z;\ t = t'.$$

Folglich wird

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = -V\frac{\partial n_p}{\partial x} + \frac{\partial n_p}{\partial t'}. \qquad (7)$$

Also lauten die Differentialgleichungen in bezug auf das mitbewegte Koordinatensystem x, y, z

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} - V\frac{\partial n_p}{\partial x} = \mathrm{div}\left(\frac{kT}{\varrho_p}\,\mathrm{grad}\,n_p - \frac{n_p \mathfrak{K}}{\varrho_p}\right). \qquad (8)$$

Denn es gilt:

$$\mathrm{div} = \mathrm{Div};\ \mathrm{grad} = \mathrm{Grad}.$$

Dabei ist statt t' wieder t geschrieben.

Nun können wir für die Kraft setzen:

$$\mathfrak{K} = e_p \mathfrak{E} - e_p\,\mathrm{grad}\,\varphi, \qquad (9)$$

worin $\mathfrak{E}$ die äußere elektrische Feldstärke, e_p die Ladung des Ions der Sorte p signalisieren und das Potential φ die inneren Kräfte bestimmt.

Zu (8) hinzu tritt noch die Poissonsche Differentialgleichung:

$$\mathrm{div}\,\mathrm{grad}\,\varphi = -\frac{4\pi}{D}\sum_p n_p e_p. \qquad (10)$$

Da die Differentialgleichungen infolge des zeitlich konstanten äußeren Feldes in bezug auf das mitbewegte Koordinatensystem x, y, z stationär sein müssen, gilt

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = 0.$$

Demzufolge hat das System der Differentialgleichungen wegen $\mathrm{div}\,\mathfrak{E} = 0$ die Gestalt:

$$\left.\begin{aligned} -V\frac{\partial n_p}{\partial x} &= \mathrm{div}\left(\frac{kT}{\varrho_p}\,\mathrm{grad}\,n_p + \frac{n_p e_p}{\varrho_p}\,\mathrm{grad}\,\varphi\right) \\ \mathrm{div}\,\mathrm{grad}\,\varphi &= -\frac{4\pi}{D}\sum e_p n_p. \end{aligned}\right| \qquad (11)$$

Da wir stets hinreichend verdünnte Lösungen annehmen, dürfen wir in den beiden Gliedern der Klammer anstelle n_p den konstanten Wert $\bar{n}_p$, dem die n_p in weiterer Entfernung vom hervorgehobenen Ion zustreben, setzen: bezeichnen wir weiter die Abweichung der Zahl der Ionen der Sorte p von dem konstanten Wert $\bar{n}_p$ mit ν_p:

$$n_p = \bar{n}_p + \nu_p, \qquad (12)$$

1) Vgl. S. 361.

2) Vgl. die Bemerkung von P. Debye und E. Hückel.

3) L. Onsager, Physik. Zeitschr. **28**, 277, 1927; **24**, 312, 1923.

4) Näheres s. D.F. I l. c.

so lauten die Differentialgleichungen für v_p

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial v_p}{\partial x} &= \operatorname{div}\left[\frac{kT}{\varrho_p}\operatorname{grad} v_p + \frac{\bar{n}_p e_p}{\varrho_p}\operatorname{grad} q\right] \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \operatorname{div}\operatorname{grad} q &= -\frac{4\pi}{D}\sum_p e_p v_p \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \Delta v_p + \frac{\varrho_p V}{kT}\frac{\partial v_p}{\partial x} &= -\frac{\bar{n}_p e_p}{kT}\Delta q \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \Delta q &= -\frac{4\pi}{D}\sum e_p v_p . \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Wir wollen, um das Wesentliche des Wieneffektes besser hervortreten zu lassen, das Problem insofern vereinfachen, als wir den Spezialfall[1]) eines symmetrischen Elektrolyten, in dem die Ionen dieselbe Beweglichkeit besitzen, weiterhin behandeln. Schreiben wir demnach:

$$\left.\begin{aligned} e_1 = e;\ e_2 = -e;\ \varrho_1 = \varrho_2 = \varrho \\ \bar{n}_1 = \bar{n}_2 = n, \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

ferner

$$v_1 = -\frac{ne}{kT}f;\quad v_2 = +\frac{ne}{kT}f, \quad (16)$$

dann geht (14) über in

$$\left.\begin{aligned} \Delta f + \frac{\varrho V}{kT}\frac{\partial f}{\partial x} &= \Delta q \\ \Delta q &= \frac{8\pi n e^2}{DkT}f. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Kürzen wir schließlich noch ab:

$$\frac{8\pi n e^2}{DkT} = \varkappa^2;\quad \frac{\varrho V}{kT} = 2\mu \quad (18)$$

so entsteht

$$\left.\begin{aligned} \Delta f + 2\mu\frac{\partial f}{\partial x} &= \Delta q \\ \Delta q &= \varkappa^2 f. \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Wir bemerken gleich hier, daß wir für die Dicke der Ionenatmosphäre $\frac{1}{\varkappa}$ bzw. für $\varkappa^2$ in dem dieser Notiz zugrundeliegenden Spezialfall symmetrischer Elektrolyte schreiben können:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\varkappa} &= \frac{2{,}81\times 10}{\sqrt{\gamma}}\sqrt{\frac{DT}{2z^2}} \\ \varkappa^2 &= 12{,}7\times 10^{18}\,\frac{2z^2\gamma}{DT}. \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

1) Es ist zwar möglich, auch den allgemeinen Fall zu behandeln; jedoch werden die Rechnungen derart verwickelt, daß eine Diskussion außerordentlich erschwert ist, so daß ich an dieser Stelle davon absehe.

Für Wasser speziell, für welches bei $T = 291{,}2$ $D = 81{,}3$ bzw. bei $T = 298{,}2$ $D = 78{,}8$ ist, wird:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\varkappa} &= \frac{3{,}06}{z\sqrt{\gamma}}\times 10^{-8}\text{ cm (für } 18^0\text{ C)} \\ \text{bzw. } \frac{1}{\varkappa} &= \frac{3{,}05}{z\sqrt{\gamma}}\times 10^{-8}\text{ cm (für } 25^0\text{ C)} \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Die Bedeutung von f ist leicht zu erkennen. Nennt man die räumliche elektrische Ladungsdichte P, so gilt wegen

$$\Delta q = -\frac{4\pi}{D}P$$

$$f = -\frac{4\pi}{D}\frac{P}{\varkappa^2}. \quad (22)$$

Dichte und f sind also vermöge (22) einander proportional.

Eliminieren wir f bzw. q, so entstehen die Differentialgleichungen:

$$\Delta f - \varkappa^2 f + 2\mu\frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (23)$$

$$\Delta\left(\Delta q - \varkappa^2 q + 2\mu\frac{\partial q}{\partial x}\right) = 0 \quad (24)$$

Von diesen Gleichungen müssen Lösungen gefunden werden. Man erkennt sofort, daß für sehr kleine μ die von Debye und Hückel angegebene Lösung herauskommt, wenn man in $\frac{\partial q}{\partial x}$ das Potential um das ruhende Ion

$$q_0 = e\frac{e^{-\varkappa r}}{Dr}$$

einsetzt.

Denn es ist dann:

$$\left.\begin{aligned} \Delta(\Delta q - \varkappa^2 q) &= -2\mu\Delta\frac{\partial q_0}{\partial x} \\ &= -2\mu\varkappa^2\frac{\partial q_0}{\partial x} = -\frac{\varrho V}{kT}\varkappa^2\frac{\partial q_0}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \quad (24')$$

Diese Gleichung (24′) liegt den Rechnungen von Debye und Hückel[1]) zugrunde.

Wir müssen jetzt zunächst auseinandersetzen, wie sich die Relaxationskraft, die für kleine Geschwindigkeiten V zufolge (24′) dieser proportional ist, für große Geschwindigkeiten, die etwa den Versuchen von M. Wien entsprechen, modifiziert. Es gelingt, eine Lösung anzugeben, welche die strenge Differentialgleichung (23) erfüllt, in der Form

$$f = \frac{C' e^{-\mu x} e^{-\sqrt{\varkappa^2+\mu^2}\,r}}{r}. \quad (25)$$

1) S. P. Debye und Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 305, Gl. (10′), 1923.

Man überzeugt sich leicht durch Einsetzen dieser Lösung (25) in (23) von deren Richtigkeit. Ist $\mu = 0$, so entsteht die Ruhlösung

$$(f)_{\mu=0} = \frac{C' e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{25'}$$

Da für diesen Fall

$$\varphi_0 = e\frac{e^{-\varkappa r}}{Dr} \text{ ist, also}$$

$$P_0 = -\frac{D}{4\pi}\Delta\varphi_0 = -\frac{\varkappa^2}{4\pi} e\frac{e^{-\varkappa r}}{r}$$

ist, muß gemäß (22) und (25')

$$C' = \frac{e}{D} \tag{26}$$

sein.

Ebenso leicht erkennt man, daß im Falle kleiner Geschwindigkeiten ($\mu \ll 1$) die von Debye und Hückel angegebene Lösung resultiert. Zu dem Zweck braucht man nur in (25) die Exponentialfunktion zu entwickeln und die Reihe mit dem in μ linearen Gliede abzubrechen. Im allgemeinen, also auch für sehr große Geschwindigkeiten, ist[1]):

$$f = \frac{e}{D}\frac{e^{-\mu x - \sqrt{\varkappa^2+\mu^2}\, r}}{r}. \tag{27}$$

Wie man aus (27) erkennt, ist das Gesetz für die elektrische Dichte jetzt sehr kompliziert. Während früher die „elektrische Zusatzdichte der Dissymmetrie" proportional zu

$$\frac{x}{r} = \cos\vartheta$$

war (ϑ bedeutet den Winkel zwischen dem Radiusvektor $\mathfrak{r}$ und der Feldrichtung, die $\| x$ angenommen ist), ist sie in unserem Falle weit komplizierter. Man kann sich leicht von ihr ein Bild machen, indem man f für bestimmte Werte von r als Funktion von ϑ aufzeichnet. Die Dichteverteilung liefert vermöge einer Integration die bremsende Kraft auf das Ion, das sich parallel x bewegt, die wir jetzt ausrechnen wollen.

Berechnung der Relaxationskraft.

Diese bremsende Kraft K_R ist[1]):

$$K_R = \frac{e}{D}\int_0^{2\pi}\int_{-\pi/2}^{+\pi/2}\int_0^{\infty} P \sin\vartheta\cos\vartheta\, d\psi\, d\vartheta\, dr, \tag{28}$$

oder vermöge (22) und (27):

$$K_R = -\frac{e^2\varkappa^2}{4\pi D}\int_0^{2\pi}\int_{-\pi/2}^{+\pi/2}\int_0^{\infty}\frac{e^{-\mu r\cos\vartheta - \sqrt{\varkappa^2+\mu^2}\, r}\sin\vartheta\cos\vartheta\, d\psi\, d\vartheta\, dr}{r}. \tag{29}$$

Indem wir die Integration nach ψ ausführen, entsteht mit der Abkürzung

$$I = \int_{-\pi/2}^{\pi/2}\int_0^{\infty}\frac{e^{-\mu r\cos\vartheta - \sqrt{\varkappa^2+\mu^2}\, r}\sin\vartheta\cos\vartheta\, d\vartheta\, dr}{r} \tag{30}$$

$$K_R = -\frac{e^2\varkappa^2}{2D} I. \tag{31}$$

Es ist nun möglich, das bestimmte Integral I auszurechnen. Es kann dies auf verschiedene Weise geschehen, z. B. indem man $e^{-\mu r\cos\vartheta - \sqrt{\varkappa^2+\mu^2}\, r}$ in eine Potenzreihe entwickelt, also schreibt:

$$I = -\mu\int e^{-\sqrt{\varkappa^2+\mu^2}\, r}\sin\vartheta\cos^2\vartheta\, d\vartheta\, dr + \frac{\mu^2}{2!}\int e^{-\sqrt{\varkappa^2+\mu^2}\, r} r\cos^3\vartheta\sin\vartheta\, d\vartheta\, dr - \cdots \tag{32}$$

Setzt man noch zur Abkürzung

$$\frac{\mu}{\sqrt{\varkappa^2+\mu^2}} = x, \tag{33}$$

so läßt sich zunächst die Integration nach r und schließlich die nach ϑ durchführen und es entsteht folgende Reihe:

$$I = 2\left[\frac{x}{1{,}3} + \frac{x^3}{3{,}5} + \frac{x^7}{5{,}7} + \cdots\right] \tag{34}$$

Mit

$$y = \frac{x}{1{,}3} + \frac{x^3}{3{,}5} + \frac{x^5}{5{,}7} + \cdots \tag{35}$$

ergibt sich die bremsende Relaxationskraft zu:

$$K_R = -\frac{e^2\varkappa}{D} y. \tag{36}$$

Während es für sehr kleine Geschwindigkeiten ($x \ll 1$) zweckmäßig ist, mit der Reihe (35) zu operieren, ist es auch möglich, was besonders für

[1]) In $\frac{e}{D}$ bedeutet der Buchstabe e die elektrische Ladung des Ions, während auch für e die Exponentialfunktion benutzt ist. Eine Verwechselung dürfte wohl ausgeschlossen sein.

[1]) r, ϑ, ψ sind Polarkoordinaten.

große Geschwindigkeiten nützlich ist, für y einen allgemeingültigen geschlossenen Ausdruck anzugeben, und zwar resultiert:

$$y = \frac{1}{2x} + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4x^2}\right) l_n \frac{1+x}{1-x}, \qquad (37)$$

oder indem man, was sich als für große Geschwindigkeiten besonders geeignet erweist, setzt

$$w = \frac{1}{x}\frac{\sqrt{\varkappa^2+\mu^2}}{\mu}, \qquad (38)$$

entsteht schließlich

$$y = \frac{w}{2} - \frac{w^2-1}{4} l_n \frac{w+1}{w-1}. \qquad (39)$$

Die Relaxationszeit ist nach (36) im Verein mit (39) für einen bestimmten Elektrolyten als Funktion der Geschwindigkeit und damit der elektrischen Feldstärke sofort auszurechnen. Nach (38) können wir μ als Funktion von w ausdrücken in der Form:

$$\mu = \frac{\varkappa}{\sqrt{w^2-1}}. \qquad (40)$$

Da die Relaxationskraft K_R vermöge (36) als Funktion von w bekannt ist, ist K_R vermöge (40) auch als Funktion von μ und damit vermöge (18) in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit also auch der elektrischen Feldstärke gegeben. Wir wollen dies speziell für Wasser als Lösungsmittel weiter verfolgen. Wählen wir als Temperaturen $T = 291{,}2$ und $298{,}2$, so entsprechen diesen Temperaturen für das Beispiel 1—1 wertiger Elektrolyte die Werte für μ

$$\mu = \frac{3{,}27 \times 10^7}{\sqrt{w^2-1}}\sqrt{\gamma} \quad (T = 291{,}2), \qquad (41)$$

bzw.

$$\mu = \frac{3{,}28 \times 10^7}{\sqrt{w^2-1}}\sqrt{\gamma} \quad (T = 298{,}2). \qquad (41')$$

Dabei ist für die der modernen Elektrolyttheorie charakteristische Größe $\varkappa$ der bekannte, der Wurzel aus der Konzentration γ proportionale Ausdruck (21) in (40) eingeführt. Weiter setzen wir

$$\frac{\mu}{10^7\sqrt{\gamma}} = \frac{\varrho V}{2kT\,10^7\sqrt{\gamma}} = \frac{eE}{2kT\,10^7\sqrt{\gamma}} = u \qquad (42)$$

und stellen in der Figur 2 die Größe y als Funktion von u dar. Da nach (36) die Relaxationskraft proportional y ist und ferner nach (42) und (18) u der Geschwindigkeit V des Ions, also auch vermöge (1) der elektrischen Feldstärke[1]) E proportional ist, erkennt man ohne weiteres, daß die Relaxationskraft K_R in Abhängigkeit von der Feldstärke denselben Verlauf nimmt wie y als Funktion von u. Für sehr kleine Geschwindigkeiten sind K_R und E proportional, es gilt dann

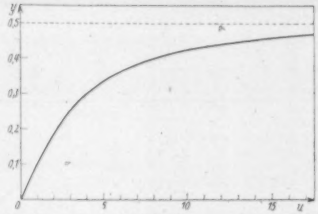

Fig. 2.

das Ohmsche Gesetz, während für sehr große Geschwindigkeiten des Ions sich K_R dem Grenzwert (43) nähert:

$$(K_R)_{E=\infty} = -\frac{e^2\varkappa^2}{D}\,0{,}5, \qquad (43)$$

weil

$$(y)_{E=\infty} = 0{,}5 \text{ ist.} \qquad (44)$$

Es treten dann die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz auf, wie sie M. Wien experimentell gefunden hat. Die folgende Tabelle I gibt y als Funktion von u einmal für $T = 291{,}2$, sodann für $T = 298{,}2$ wieder. Der Übersicht halber sind auch noch die Werte w mit in der Tabelle aufgeführt. Weiter sind für den Spezialfall 1—1-wertiger Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit noch die Felder E^* in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ für irgendeine Konzentration γ der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Man kann leicht auf Grund der angegebenen Formeln diskutieren, wie die Relaxationskraft K_R von der Konzentration, der Temperatur, der Dielektrizitätskonstante und der Wertigkeit der Ionen abhängt; jedoch wollen wir der Kürze halber die entsprechende Diskussion nur für die Leitfähigkeit durchführen, die wir jetzt berechnen.

Berechnung der Leitfähigkeit.

Da sich Stokessche Reibungskraft und Relaxationskraft mit eE ins Gleichgewicht setzen müssen, gilt:

$$eE - \varrho V + K_R = 0. \qquad (45)$$

Die Geschwindigkeit V ergibt sich hieraus zu:

$$V = \frac{eE + K_R}{\varrho}. \qquad (46)$$

Damit wird die Stromdichte:

$$2neV = \frac{2ne^2E}{\varrho} + \frac{2neK_R}{\varrho}. \qquad (47)$$

1) In e. s. E. gemessen.

Tabelle I.

w	y	$u\,(T=291{,}2)$	$u\,(T=298{,}2)$	$\frac{E^*}{10^6\sqrt{\gamma}}\,(T=291{,}2)$	$\frac{E^*}{10^6\sqrt{\gamma}}\,(T=298{,}2)$
∞	0	0	0	0	0
10	0,0334	0,0329	0,0330	0,0170	0,0170
8	0,0419	0,412	0,414	0,213	0,214
6	0,0560	0,553	0,555	0,286	0,287
5	0,0673	0,667	0,670	0,345	0,347
4	0,0840	0,844	0,847	0,437	0,438
3,5	0,0970	0,975	0,978	0,504	0,506
3,0	0,114	1,16	1,16	0,598	0,600
2,5	0,139	1,43	1,43	0,739	0,741
2,0	0,177	1,89	1,89	0,975	0,978
1,75	0,205	2,27	2,29	1,18	1,18
1,50	0,247	2,92	2,93	1,51	1,52
1,25	0,316	4,36	4,38	2,26	2,26
1,20	0,336	4,93	4,95	2,55	2,56
1,15	0,360	5,75	5,78	2,98	2,99
1,10	0,390	7,13	7,16	3,69	3,70
1,075	0,408	8,29	8,32	4,29	4,30
1,050	0,429	10,22	10,25	5,29	5,30
1,040	0,440	11,44	11,48	5,92	5,94
1,033	0,447	12,62	12,66	6,53	6,55
1,025	0,457	14,54	14,59	7,52	7,55
1,020	0,463	16,26	16,32	8,41	8,44
1,010	0,478	23,04	23,10	11,92	11,95
1,000	0,500	∞	∞	∞	∞

Für die spezifische Leitfähigkeit λ findet man daher

$$\lambda = \frac{2\,n e^2}{\varrho} + \frac{2\,n e K_R}{\varrho E}. \tag{48}$$

Wir führen jetzt die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung λ_∞ ein:

$$\lambda_\infty = \frac{2\,n e^2}{\varrho} \tag{49}$$

und setzen

$$-\frac{2\,K_R n e}{\varrho E} = \Delta\lambda\,; \tag{50}$$

folglich gilt

$$\lambda = \lambda_\infty - \Delta\lambda. \tag{51}$$

$\Delta\lambda$ können wir in folgender Weise umformen

$$\Delta\lambda = -\frac{2\,n e^2}{\varrho}\,\frac{K_R}{2\mu k T} = \frac{2\,n e^2}{\varrho}\,\frac{e^2\varkappa^2}{2DkT}\,\frac{y}{\mu}. \tag{52}$$

Benutzen wir vermöge (42) u, so entsteht

$$\Delta\lambda = \frac{2\,n e^2}{\varrho}\,\frac{e^2\varkappa^2}{2DkT}\,\frac{1}{10^7\sqrt{\gamma}}\,\frac{y}{u}. \tag{53}$$

Führen wir noch die molare Leitfähigkeit (in praktischen Einheiten $\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^2}$ gerechnet) ein, so wird gemäß (51) und (53)

$$\Lambda = \Lambda_\infty - \Delta\Lambda, \tag{54}$$

worin

$$\Delta\Lambda = \Lambda_\infty\,\frac{8\pi}{2(DkT)^2}\,\frac{e^4 N}{10^{10}}\sqrt{\gamma}\,\frac{y}{u} \tag{55}$$

$$(N = 6{,}06 \times 10^{23})$$

ist. Im Falle kleiner Geschwindigkeiten wird nach (33), (35) und (42)

$$\frac{y}{u} = \frac{10^7\sqrt{\gamma}}{3\varkappa},$$

und es entsteht unter Benutzung von (55) der schon von Debye und Hückel berechnete Ausdruck

$$(\Delta\Lambda)_{E\to 0} = \Lambda_\infty\,\frac{\varkappa e^2}{6DkT}. \tag{56}$$

Führen wir noch die Wertigkeit z ein, so gilt für den allgemeinen Fall bei beliebig hohen Feldstärken

$$\Delta\Lambda = C\,\frac{z^4\Lambda_\infty}{(DT)^2}\sqrt{\gamma}\,\frac{y}{u}, \tag{57}$$

worin die universelle Konstante C bedeutet

$$C = \frac{4\pi\varepsilon^4 N}{10^{10}k^2} = 2{,}10 \times 10^9. \tag{58}$$

Wir führen nun den Quotienten:

$$\delta = \frac{\text{Verminderung der molaren Leitfähigkeit für das Feld } E}{\text{Verminderung der molaren Leitfähigkeit für das Feld } E = 0},$$

oder in Formeln die Größe

$$\delta = \frac{\Delta\Lambda}{(\Delta\Lambda)_{E=0}} \tag{59}$$

ein. Da nach (56) die Größe $(\Delta\Lambda)_{E=0}$ bekannt ist, ist dann auch ohne weiteres die Größe $\Delta\Lambda$ bekannt. Nach (56) und (59) gilt

$$\delta = \frac{\frac{y}{u}}{\left(\frac{y}{u}\right)_{E=0}} \tag{60}$$

und da

$$\left(\frac{y}{u}\right)_{E\to 0} = \frac{\sqrt{\gamma}\ 10^7}{3\varkappa} \text{ ist,} \tag{61}$$

entsteht

$$\delta = \frac{3\varkappa}{\sqrt{\gamma}\ 10^7}\,\frac{y}{u}. \tag{62}$$

Es ist zweckmäßiger, in Anlehnung an die Versuche von M. Wien die Größe δ^* zu benutzen, welche definiert ist durch die Gleichung

$$\delta^* = \frac{(\Delta\Lambda)_{E=0} - \Delta\Lambda}{(\Delta\Lambda)_{E=0}} = \frac{\Lambda_E - \Lambda_{E=0}}{\Lambda_{E=\infty} - \Lambda_{E=0}} = 1 - \delta. \tag{62'}$$

Wien selbst benutzt den Ausdruck

$$\frac{\Lambda_E - \Lambda_{E=0}}{\Lambda_{E=0}}.$$

Im Gebiete genügend kleiner Konzentrationen, auf die allein die Debyesche Theorie angewandt werden kann, läßt sich die von Wien gemessene Größe in guter Annäherung in der Form ausdrücken

$$\frac{\Lambda_E - \Lambda_{E=0}}{\Lambda_{E=0}} = \delta^* \frac{\Lambda_{E=\infty} - \Lambda_{E=0})}{\Lambda_\infty} = \delta^* \frac{(\Lambda_\infty - \Lambda_{E=0})}{\Lambda_\infty}. \tag{63}$$

Setzen wir für $\Lambda_\infty - \Lambda_{E=0}$ den von Onsager berechneten Wert[1])

$$\Lambda_\infty - \Lambda_{E=0} = \Lambda_{I0} + \Lambda_{II}$$

in (63) ein, so wird uns die Größe δ^* den Wieneffekt in ganz guter Annäherung darstellen.

Wir wenden uns jetzt im folgenden der theoretischen Diskussion des Wieneffektes zu und wollen untersuchen, in wieweit unsere Theorie den Experimenten gerecht wird.

Diskussion des Spannungseffektes und Vergleich mit dem Experiment von Wien.

Als Beispiel wählen wir zunächst einen 1—1-wertigen Elektrolyten mit Ionen gleicher Beweglichkeit; KCl ist ein Beispiel eines solchen Elektrolyten. Entsprechend den beiden Temperaturen $T = 291{,}2$ und $T = 298{,}2$ ist u nach (41) und (42) gegeben und weiter gilt für wässerige Lösungen nach (21) und (61)

$$\left(\frac{y}{u}\right)_{E=0} = 0{,}102 \quad (T = 291{,}2)$$

$$\text{bzw.} \quad \left(\frac{y}{u}\right)_{E=0} = 0{,}1016 \quad (T = 298{,}2).$$

Damit ist nach (62) und (63) δ bzw. δ^* als Funktion der Feldstärke E^* für verschiedene Konzentrationen sofort zu berechnen. In Fig. 3 ist

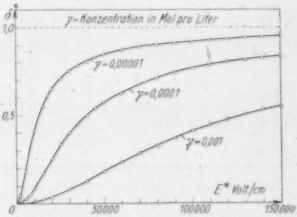

Fig. 3.

die Größe δ^* als Funktion der Feldstärke E^* für das Beispiel eines 1—1-wertigen Elektrolyten mit Ionen gleicher Beweglichkeit für die verschiedenen Konzentrationen $\gamma = 0{,}001$, $\gamma = 0{,}0001$ und $\gamma = 0{,}00001$ gezeichnet. Mit wachsendem Feld tritt eine Annäherung der Leitfähigkeit an den Wert, welcher der unendlichen Verdünnung entspricht, auf. Je höher nun die Konzentration ist, bei um so höheren Feldern erst tritt diese Annäherung ein in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund von M. Wien[1]). Je verdünnter also die Lösung ist, um so früher tritt das Abbiegen der Kurven der Fig. 3 ein. Betrachtet man die Kurven in Fig. 3, so fällt sofort eine Analogie des Wieneffektes zum Dispersionseffekt auf. Würden wir nämlich E^* in logarithmischer Skala aufgetragen haben, so würden für $\delta = 1 - \delta^*$ ganz ähnliche Kurven entstehen, wie sie bereits bei dem Dispersionsphänomen auftraten, wenn man $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}}$ als Funktion von $\log^{10}\omega$ aufträgt. (Vgl. D.F. II; man braucht nur die Kurven der Fig. 4 auf S. 417 in dem Sinne zu modifizieren, in dem man statt der Wellenlänge die Größe $\log^{10}\omega$ als Abszisse wählt.) Diese Analogie hängt mit der Relaxationszeit Θ zusammen. Verringerung der Konzentration vergrößert die Relaxationszeit und verlagert die Dispersionskurve nach kleineren Frequenzen

1) Näheres vgl. D.F. II. Der einfachen Schreibweise halber ist hier der Querstrich überall fortgelassen.

1) M. Wien l. c.

Tabelle II.

w	$u\,(T=291{,}2)$	$u\,(T=298{,}2)$	$\frac{y}{u}\,(T=291{,}2)$	$\frac{y}{u}\,(T=298{,}2)$	δ
∞	0,000	0,000	0,1020	0,1016	1,000
10	0,0329	0,0330	0,1020	0,1016	1,000
8	0,412	0,414	0,1018	0,1013	0,998
6	0,553	0,555	0,1013	0,1009	0,994
5	0,667	0,670	0,1009	0,1004	0,988
4	0,844	0,847	0,0997	0,0993	0,977
3,5	0,975	0,978	0,0995	0,0992	0,976
3,0	1,16	1,16	0,0987	0,0983	0,964
2,5	1,43	1,43	0,0973	0,0970	0,953
2,0	1,89	1,89	0,0937	0,0933	0,914
1,75	2,27	2,29	0,0902	0,0898	0,884
1,50	2,92	2,93	0,0847	0,0844	0,831
1,25	4,36	4,38	0,0726	0,0723	0,711
1,20	4,93	4,95	0,0682	0,0678	0,669
1,15	5,75	5,78	0,0627	0,0623	0,614
1,10	7,13	7,16	0,0547	0,0546	0,536
1,075	8,29	8,32	0,0493	0,0492	0,483
1,050	10,22	10,25	0,0421	0,0419	0,412
1,040	11,44	11,48	0,0385	0,0383	0,377
1,033	12,62	12,66	0,0355	0,0354	0,348
1,025	14,54	14,59	0,0314	0,0313	0,308
1,020	16,26	16,32	0,0286	0,0285	0,280
1,010	23,04	23,10	0,0208	0,0207	0,204
1,005	32,70	32,80	0,0149	0,0146	0,146

Tabelle III.

δ	δ^*	$\frac{E^*}{10^8\,\gamma}\,(T=291{,}2)$	$\frac{E^*}{10^8\,\gamma}\,(T=298{,}2)$	$E^*\left(\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}\right)$ $T=291{,}2$	$E^*\,\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ $T=298{,}2$
1,000	0,000	0,000	0,000	0	0
0,998	0,002	0,213	0,214	6 720	6 740
0,994	0,006	0,286	0,287	9 010	9 050
0,978	0,022	0,437	0,438	13 750	13 800
0,953	0,047	0,739	0,741	23 300	23 350
0,884	0,116	1,176	1,183	37 100	37 300
0,711	0,289	2,255	2,263	71 100	71 300
0,614	0,386	2,977	2,988	93 800	94 200
0,483	0,517	4,287	4,304	135 000	136 000
0,377	0,623	5,918	5,939	186 500	187 000
0,308	0,692	7,522	7,548	237 000	238 000
0,204	0,796	11,92	11,95	376 000	377 000
0,149	0,851	16,93	16,95	535 000	536 000
0,096	0,904	26,74	26,83	845 000	848 000
0,047	0,953	53,50	53,74	1 690 000	1 700 000

Entsprechend tritt für δ eine Verlagerung nach geringeren Feldstärken auf (vgl. Fig. 3).

Wir geben auch im folgenden die Tabellen wieder, welche das Verständnis unserer Erörterungen erleichtern (vgl. Tabelle II und III).

Während in Tabelle II $\frac{y}{u}$ als Funktion von u und die Größe δ als Funktion von u für 1—1 wertige Elektrolyte wiedergegeben ist, gibt Tabelle III für den Spezialfall eines 1—1 wertigen Elektrolyten mit Ionen gleicher Beweglichkeit δ bzw. δ^* als Funktion von $\frac{E^*}{10^8\,\gamma}$ wieder[1]). Weiter ist δ bzw. δ^* als Funktion der Feldstärke für die Konzentration $\gamma = 0{,}001$ einmal für $T = 291{,}2$, sodann für $T = 298{,}2$ in der Tabelle für eine Reihe von Werten angegeben. Man erkennt einen schwachen Einfluß der Temperatur auf den

1) Aus den Ausführungen auf S. 361 geht hervor, daß dieselben Kurven der Fig. 3 auch allgemein für binäre Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit resultieren.

Wieneffekt[1]). Wachsende Temperatur verlagert die Kurve für δ nach größeren Feldstärken; in ganz entsprechender Weise tritt bei der Frequenzabhängigkeit eine Verlagerung der Kurve $\frac{\Lambda_{f\omega}}{\Lambda_{f_0}}$ nach größeren Frequenzen ω auf; dies hängt wiederum damit zusammen, daß die Relaxationszeit mit steigender Temperatur abnimmt[2]). Ähnlich wirkt sich auch der Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels aus. Nehmen wir als Beispiel Methylalkohol mit einer Dielektrizitätskonstante $D' = 30$. In diesem Falle ist die Größe μ' bei der Temperatur $T = 298{,}2$

$$\mu' = \frac{\varkappa'}{\sqrt{w^2 - 1}}.$$

Hierin ist $\varkappa'$ bestimmt gemäß:

$$\varkappa'^2 = 0{,}283 \cdot \gamma \times 10^{16}.$$

Damit gilt

$$u' = \frac{5{,}32}{\sqrt{w^2 - 1}}.$$

Folglich wird

$$\left(\frac{y}{u}\right)' = \left(\frac{y}{u}\right)\frac{5{,}32}{3{,}27},$$

wenn wir das zu der Dielektrizitätskonstante D gehörige $\frac{y}{u}$ in der früheren Bezeichnungsweise belassen. Die Kurve δ^* als Funktion von u' ist daher nach (62) und (63) dieselbe und entspricht der Fig. 3 bzw. der Tabelle II. Zeichnen wir jetzt δ^* als Funktion der Feldstärke E^*, so gehört zu demselben δ^* Wert jetzt die Feldstärke

$$\frac{E^*}{10^6\sqrt{\gamma}} = \frac{2kT}{e} \times 10 \cdot u' \cdot 300 = 516 \times 10^{-3} u'$$

gemäß (42) und (18). Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante macht sich damit einfach in der Weise geltend, als eine Verlagerung der δ^* Kurve nach höheren Feldern statthat; dies steht wieder damit im Zusammenhang, daß eine Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante einer Verringerung der Relaxationszeit hervorruft[3]). Wir haben in Fig. 4 die Kurve δ^* als Funktion der elektrischen Feldstärke für Methylalkohol und Wasser gezeichnet. Diese Fig. gilt für binäre Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit bei der Temperatur $T = 298{,}2$ und der molaren Konzentration $\gamma = 0{,}0001$. Der Absolutwert $\Delta\Lambda$ wird nach (56) für dieses Beispiel größer als für den entsprechenden Elektrolytentyp in wässerigen Lösungen. Denn $\varkappa$ wächst entsprechend (20) an. F. Bauer[1]) hat kürzlich den Wieneffekt an Azeton gemessen und Kurven erhalten, welche mit diesen qualitativen Überlegungen in guten Einklang sind. Azeton besitzt eine Dielektrizitätskonstante von $D = 20{,}5$. Bei diesen niedrigen Dielektrizitätskonstanten treten sowohl bei den thermodynamischen Erscheinungen

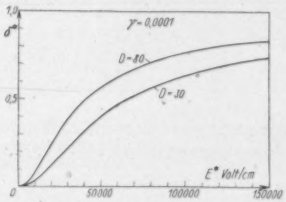

Fig. 4.

als auch bei den elektrischen Erscheinungen schon erhebliche Abweichungen von der Debyeschen Theorie auf, wenigstens was die quantitative Seite anbelangt; es ist immerhin bemerkenswert, daß der qualitative Sinn des Wieneffektes nach dieser Theorie richtig herauskommt.

Wir untersuchen noch die Wirkung der Wertigkeit. Man sieht sofort auf Grund der früher entwickelten Formeln, daß die δ^* Kurve in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke von der Wertigkeit unabhängig ist. Dies steht auch damit im Einklang, daß die Relaxationszeit für den Fall binärer Elektrolyte von der Wertigkeit unabhängig ist[2]). Natürlich sind die Absolutwerte $(\Delta\Lambda)_{E=0} - \Delta\Lambda$ von der Wertigkeit abhängig. Wir haben diese Größe für KCl und $MgSO_4$ in Abhängigkeit von der Feldstärke für wässerige Lösungen bei einer Konzentration $\gamma = 0{,}0001$ berechnet. (Fig. 5.) Dabei ist für $(\Delta\Lambda)_{E=0} - (\Delta\Lambda)_{E=\infty}$ der Onsagersche Wert eingesetzt worden, der für KCl 0,80 und für $Mg\,SO_4$ 8,14 beträgt. Es ist interessant, einmal hiermit die Ergebnisse der Überlegungen von Joos und Blumentritt zu vergleichen, denen es gelang, den Anfang der Kurven der Fig. 5 für einfache Elektrolyte quantitativ zu berechnen. Wir haben diese Überlegungen auf $Mg\,SO_4$ angewandt und die in Fig. 5 durch das Zeichen $\vee$ hervorgehobenen Punkte erhalten. Für genügend kleine Felder liegen diese Punkte ziemlich genau bei unserer Kurve. Sie stimmen dort auch mit den experimentellen Ergebnissen von Wien ziemlich gut überein. Bei höheren Feldstärken treten erhebliche Abweichungen gegenüber unseren Kurven

1) Soviel ich weiß, hat M. Wien den Temperatureinfluß bisher noch nicht untersucht. Ich bin überzeugt, daß er in dem hier auseinandergesetzten Sinne in Erscheinung tritt.
2) Vgl. D.F. II Seite 419.
3) Vgl. D.F. II Seite 419.

1) F. Bauer, Ann. d. Phys. 5. F. 6. 253, 1939.
2) Vgl. D.F. II, Formel (80), S. 415.

auf, was natürlich mit dem von Joos und Blumentritt benutzten Approximationsverfahren in Zusammenhang steht. Es ist immerhin bemerkenswert, daß trotz der Voraussetzungen, welche unseren Rechnungen zugrunde liegen, die Wiensche Kurve in ihrer gesamten Erstreckung bis zu ganz hohen Feldern dem qualitativen Sinne nach richtig erfaßt ist, wie die Experimente von Wien zeigen. Der experimentelle Verlauf ist für unser

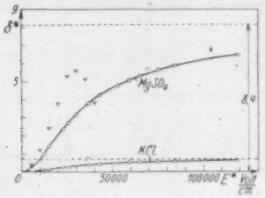

Fig. 5.

Beispiel quantitativ nicht genau bekannt. Es wäre interessant, diese Messungen noch auszuführen und mit den Ergebnissen der Theorie zu vergleichen. Qualitativ entsprechen sie mit Sicherheit dieser Kurve, und ich vermute sogar, daß sie auch quantitativ ziemlich gut der Theorie entsprechen.

Alle genannten Beispiele zeigen, daß sich Dispersionsphänomene und Feldstärkeeffekt vollkommen entsprechen. Der qualitative Sinn der Abhängigkeit der Größe δ von der Konzentration, Temperatur usf. wird einfach dadurch erfaßt, daß man die Kreisfrequenz des Wechselfeldes ω durch die Feldstärke ersetzt. Diese Analogie scheint ziemlich allgemein sogar für einfache Elektrolyte zu bestehen[1]).

Zusammenfassung.

Die von Debye-Falkenhagen theoretisch vorausgesagte Frequenzabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit starker Elektrolyte, welche zufolge der endlichen Relaxationszeit der Ionenatmosphäre auftreten muß, und die inzwischen von Sack und Mitarbeitern, Zahn und Mitarbeitern und Deubner auch experimentell gefunden wurde, steht mit dem von M. Wien entdeckten Spannungseffekt in engem Zusammenhang. Während es für die Dispersionserscheinung gelang, das Grenzgesetz der Leitfähigkeit quantitativ zu beherrschen, scheint dieses für den Feldstärkeeffekt von Wien theoretisch nicht möglich. Indessen ist es in der vorstehenden Arbeit gelungen, unter gewissen vereinfachenden Annahmen die Wiensche Kurve in ihrer gesamten Erstreckung theoretisch abzuleiten und qualitativ für den Spezialfall symmetrischer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit den Wieneffekt zu diskutieren, sogar ganz gute quantitative Ergebnisse zu erhalten, wie am Beispiel des $Mg SO_4$ gezeigt wurde. In den Rechnungen ist der Einfachheit halber von der Komplikation zufolge der Brownschen Bewegung abgesehen; auch konnte nicht auf die hydrodynamische Veränderung der Stokesschen Reibungskraft, die sich für sehr kleine Feldstärken als Elektrophorese bekundet, eingegangen werden.

Unter diesen vereinfachenden Voraussetzungen wurde die Abhängigkeit des Wieneffektes von der Konzentration, der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante theoretisch diskutiert. Der qualitative Sinn dieser Abhängigkeit wird in Übereinstimmung mit dem Experiment richtig getroffen. Dabei zeigt sich eine interessante Analogie zwischen dem Dispersionseffekt und dem Wieneffekt. Da ersterer eine Folge der endlichen Relaxationszeit der Ionenwolke ist, muß auch der Wieneffekt mit dieser Relaxationszeit in Zusammenhang stehen. Am einfachsten erkennt man dies bei sehr hohen Feldern, bei denen die Geschwindigkeit der Ionen so groß wird, daß ein Ion während der Relaxationszeit ein Vielfaches der Dicke der Ionenwolke zurücklegt. Die Leitfähigkeit nimmt dann den Wert an, welcher der unendlichen Verdünnung entspricht. Während also das Dispersionsphänomen auf der verschwindenden Dissymmetrie der Ionenwolke beruht, ist für den Wieneffekt bei ganz hohem Feld das Fehlen der gesamten Ionenwolke charakteristisch. Es fehlt dann der Anteil der Leitfähigkeitsverringerung zufolge der Relaxationskraft und der elektrophoretischen Kraft; die Leitfähigkeit nimmt daher den Wert an, der im Falle der unendlichen Verdünnung beobachtet wird.

Die Theorie ist ferner in der Lage über die zu erwartende Dispersion des Wieneffektes Auskunft zu geben, worauf demnächst in dieser Zeitschrift näher eingegangen wird. Die qualitative Beherrschung der Überlagerung des Dispersionseffektes über den Wieneffekt ist in derselben Näherung möglich, wie das hier im stationären Falle auseinandergesetzt wurde. Für den Fall symmetrischer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit ist man in der Lage ziemlich genaue quantitative Aussagen zu machen, wenn man dieselben vereinfachenden Voraussetzungen macht wie im stationären Falle. Die erhaltenen Formeln sind leider sehr verwickelt, so daß die Diskussion sehr mühsam ist. Wir können indessen schon hier bemerken, daß es gelingt, die

1) Ich hatte diese Vermutung bereits in einer Diskussionsbemerkung während der Physikertagung in Hamburg ausgesprochen (s. Physik. Zeitschr. **29**, 776, 1928). Rieckhoff zeigte später, daß sie zu Recht besteht (s. Ann. d. Phys. V **2**, 596, Fig. 9, 1929).

Zeitkurven des Wieneffektes, welche Bauer kürzlich veröffentlichte, qualitativ zu deuten.

Wenn man an die große Reihe der thermodynamischen und elektrischen Erscheinungen zurückdenkt, welche die Debyesche Theorie zu erfassen in der Lage ist, so muß man die Überzeugung gewinnen, daß der eine Grenzfall der starken Elektrolyte im Gebiete verdünnter Lösungen durch die gebührende Berücksichtigung der elektrostatischen Coulombschen Kräfte in genügender Näherung erfaßt wird. Hier sind nur noch einige Probleme wie z. B. die Viskosität für den allgemeinen einfachen Elektrolyttyp, ferner das Problem der Leitfähigkeit von Mischungen, vielleicht auch noch interessante Zusammenhänge mit der Physik der Kolloide sowie einige Erscheinungen bei Gasionen und ferner Oberflächenerscheinungen elektrolytischer Lösungen zu behandeln. Ich hoffe in weiteren Mitteilungen auf diese Dinge zurückzukommen. Im allgemeinen muß man aber sagen, daß die Debyesche Theorie für den Fall genügend verdünnter starker Elektrolyte, bei denen der Dissoziationsgrad nahezu Eins ist, als abgeschlossen zu bezeichnen ist.

Der Erscheinungskomplex bei schwachen Elektrolyten, welcher dem anderen Grenzfall sehr geringer Dissoziationsgrade entspricht, wird durch die Arrheniusschen Theorie sehr gut wiedergegeben. Hier sind bereits Kräfte ganz anderer Natur im Spiele, nämlich solche rein chemischer Natur, die man bekanntlich neuerdings als spezifisch quantenmechanische Kräfte deuten konnte. Es dürfte interessant sein, von diesem Gesichtspunkt aus eine quantenmechanische Deutung der Dissoziationskonstante zu geben, welche für das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz von so großer Bedeutung ist. Wenn diese Deutung gelungen ist, dürfte man die beiden Grenzfälle, einerseits die starken Elektrolyte, andererseits die schwachen Elektrolyte, vom physikalischen Standpunkt aus beherrschen. Die nächste bedeutungsvolle Aufgabe der Zukunft muß dann die sein, von diesen beiden Grenzfällen aus, die gewissermaßen als Idealfälle zu bezeichnen sind, in das Gebiet der elektrolytischen Lösungen vorzudringen, wo sowohl quantenmechanische als auch elektrostatische Kräfte im Spiel sind und auch die Wechselwirkungskräfte der Ionen mit den Molekülen des Lösungsmittels von Wichtigkeit werden. In dieser Weise könnte eine Theorie der konzentrierten Lösungen entstehen, welche trotz zahlreicher Versuche bis heute nicht in befriedigender Form existiert. Auf diesem Gebiet ist eines der wichtigsten Probleme die Ermittelung des wahren Dissoziationsgrades. Natürlich wird man bei allen diesen Fragen vor allem noch viele experimentelle Arbeit zu leisten haben. Ich denke z. B. an die Heranziehung des Raman-effektes, der Absorptionsspektren der Lösungen usw. Vielleicht wird auch hier die kürzlich von Debye entwickelte Methode der Strukturbestimmung der Moleküle mit Hilfe kurzwelliger Strahlung Aufschlüsse über die Struktur elektrolytischer Lösungen bringen können.

Zur Zeit Madison (Wisconsin).

(Eingegangen 5. Februar 1931.)

Bemerkung zur inneren Reibung starker Elektrolyte in sehr verdünnten Lösungen.

Von H. Falkenhagen[1]).

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß die von Jones und Dole[2]) gefundenen Gesetzmäßigkeiten für die Viskosität sehr verdünnter Lösungen auf Grund der Debyeschen Theorie starker Elektrolyte richtig gedeutet werden. Die Theorie wurde zunächst für den Spezialfall binärer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit ausgearbeitet[3]). Zu der damaligen Rechnung ist noch eine prinzipielle Bemerkung von Wichtigkeit, die zeigt, daß das theoretische Grenzgesetz quantitativen Charakter besitzt. Bevor wir jedoch hierauf ausführlich eingehen, wollen wir noch vom anschaulichen Standpunkt aus zu verstehen suchen, weshalb in einer elektrolytischen Lösung, in der ein lineares Geschwindigkeitsgefälle besteht, eine Kraftübertragung von den rascher eilenden Ionen durch ein Quadratzentimeter, das senkrecht zum Gradienten der Geschwindigkeit gelegen ist, auf die langsameren Ionen ausgeübt wird. Wir wissen, daß in einem ruhenden Elektrolyten jedes Ion zufolge der elektrostatischen Kräfte von einer Ionenwolke von entgegengesetztem Vorzeichen umgeben ist, deren Gesamtladung dem absoluten Betrage nach der Ladung des hervorgehobenen Ions gleich ist.

Für diese Ionenatmosphäre ist eine bestimmte Dicke und eine Zeit nämlich die Relaxationszeit charakteristisch[4]). Wir wollen jetzt ein lineares

1) Von der Universität Köln, Fellow of the Rockefeller Foundation.

2) J. Jones und M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2950, 1929.

3) H. Falkenhagen und M. Dole, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 159, 1929; Physik. Zeitschr. **30**, 611, 1929. Den allgemeinen Fall gedenke ich in einer bald folgenden Mitteilung zu behandeln. Eine kurze Notiz über einige Ergebnisse hierüber sandte ich bereits an die Zeitschr. f. physikal. Chemie. Abt. B.

4) S. P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 121, 401, 1928.

Geschwindigkeitsgefälle annehmen; die Ionen mögen parallel der x-Achse mit von Schicht zu Schicht verschiedener Geschwindigkeit wandern; der Gradient der Geschwindigkeit liege in der positiven z-Achse. Wie ein Blick auf die schematische Figur 1 zeigt, wird als Folge hiervon die Ionenwolke in bestimmter Weise verzerrt. Zufolge der endlichen Relaxationszeit, die für

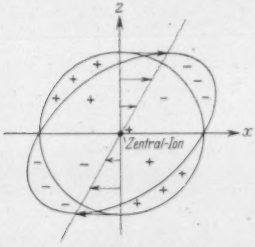

Fig. 1.

die Ausbildung der Ionenwolke maßgebend ist, finden wir in den durch — und + Zeichen hervorgehobenen Bezirken einen Unterschuß bzw. Überschuß an Ladung gegenüber der Ruhverteilung der Ladung in der Wolke, als Folge der verschiedenen Geschwindigkeiten der Ionen in den verschiedenen Schichten. Mit anderen Worten, das Bild der zusätzlichen Ladungsdichte auf der Einheitskugel entspricht dem der folgenden Fig. 2. Diese zusätzliche Ladungsdichte ist also lediglich eine Folge des linearen Geschwindigkeitsgradienten. Während wir also im Falle

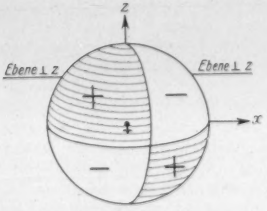

Fig. 2.

der Leitfähigkeitserscheinungen eine dissymmetrische zusätzliche Ladungsdichte finden, die proportional zu $\cos\vartheta$ verläuft (wenigstens für schwache elektrische Felder), tritt jetzt die Ladungsverteilung entsprechend der Fig. 2 auf, die einer bestimmten Kugelfunktion zweiter Ordnung, nämlich der Funktion $\cos\vartheta \sin\vartheta \cos\varphi$ proportional ist, wenn wir die Polarkoordinaten

$$\begin{aligned} x &= r\sin\vartheta\cos\varphi \\ y &= r\sin\vartheta\sin\varphi \\ z &= r\cos\vartheta \end{aligned} \qquad (1)$$

einführen[1]). Legen wir daher jetzt eine Ebene senkrecht zur z Achse durch die Ionenwolke hindurch, so erkennen wir, daß als Folge des Kraftlinienbildes entsprechend der Fig. 2 auf das Zentralion eine Kraft parallel der positiven x-Achse ausgeübt wird, wenn wir alle Schichten oberhalb dieser Ebene berücksichtigen. Diese Kraft entspricht der scherenden Kraftwirkung und es ist leicht, die gesamte Kraft, welche durch ein Quadratzentimeter, welches senkrecht zum Geschwindigkeitsgefälle gelegen ist, übertragen wird, zu berechnen[2]). Dabei hat man auch die negativen Ionen mit ihren verzerrten Ionenwolken in Rücksicht zu ziehen, deren Ladungsverteilung zu der der Fig. 2 komplementär ist. Diese Kraftwirkung ist, wie die Rechnung ergibt, dem Geschwindigkeitsgefälle proportional und der Proportionalitätsfaktor ist der Zusatzkoeffizient der inneren Reibung.

Ein Umstand ist nun noch von ziemlicher Wichtigkeit, worauf wir jetzt näher eingehen werden. In unserer Rechnung haben wir angenommen, daß das Geschwindigkeitsgefälle in der Flüssigkeit identisch ist mit dem der Ionen. Dies ist nun in Wirklichkeit keineswegs der Fall; es bleibt daher zu überlegen, ob nicht vielleicht die Berücksichtigung dieses Umstandes unser Resultat zahlenmäßig modifiziert. Wir werden im folgenden zeigen, daß dieses nicht eintritt und damit die früheren Rechnungen einen quantitativen Charakter tragen.

Um dies zu zeigen, müssen wir noch einmal an die grundlegenden Überlegungen, welche für die reversiblen und irreversiblen Erscheinungen von Wichtigkeit sind, anknüpfen[3]).

Die Eigenheiten starker Elektrolyte lassen sich vermöge einer Folge von Verteilungsfunk-

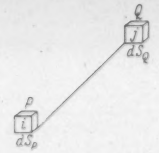

Fig. 3.

tionen w_{iP}^{jQ} erfassen, die folgendermaßen definiert sind. Wir denken uns zwei im Raum festliegende

1) Vergl. Falkenhagen-Dole l. c. Formel 65 oder 61 und 29. Statt $\sin\varphi$ ist $\cos\varphi$ zu setzen. Das Resultat dieser Arbeit bleibt hiervon unbeeinflußt.

2) Vgl. Falkenhagen-Dole, Formel 70, s. a. Formel Nr. 15 in dieser Arbeit.

3) Näheres s. P. Debye u. H. Falkenhagen l. c. S. 402 ff., sowie die demnächst erscheinende Monographie des Verf., ferner auch das in Kürze erscheinende Referat: „The interionic attraction theory of strong electrolytes" in Reviews of Modern Physics.

Volumenelemente dS_P und dS_Q an den Stellen P und Q (vgl. Fig. 3). Wir nennen die Zeitintervalle, während welcher sich in dS_P ein Ion der Sorte i und gleichzeitig in dS_Q ein Ion der Sorte j befinden, t_{iP}^{jQ}. Weiter denken wir uns die Beobachtung während einer Zeit τ, die groß gegenüber t_{iP}^{jQ} ist, ausgeführt. Es gilt dann

$$\frac{t_{iP}^{jQ}}{\tau} = w_{iP}^{jQ}\, dS_P dS_Q ,$$

w_{iP}^{jQ} bestimmt demnach die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in dS_Q ein Ion der Sorte j aufhält, während sich gleichzeitig ein Ion der Sorte i in dS_P befindet. Nennen wir die mittlere Geschwindigkeit der j-Ionen in der Umgebung eines i-Ions $\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}$ und entsprechend die Geschwindigkeit der i-Ionen in der Nähe eines j-Ions $\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}$, so haben die Verteilungsfunktionen die folgenden partiellen Differentialgleichungen zu erfüllen.

$$\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = -\left[\operatorname{div}_Q\left(w_{iP}^{jQ}\,\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}\right) + \operatorname{div}_P\left(w_{jQ}^{iP}\,\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}\right)\right]. \tag{2}$$

Die Indices P bzw. Q, mit denen die Divergenzzeichen versehen sind, weisen darauf hin, daß die jeweiligen partiellen Differentialquotienten nach den Koordinaten von P: x_P, y_P, z_P bzw. von Q: x_Q, y_Q, z_Q zu bilden sind. Zur Berechnung des Koeffizienten der inneren Reibung nehmen wir jetzt ein Geschwindigkeitsgefälle an. Die Geschwindigkeit der Ionen möge sich längst der z-Achse linear ändern. Das i-Ion möge gegenüber dem j-Ion eine geringere Geschwindigkeit besitzen. Die mittlere Geschwindigkeit des j-Ions zufolge der Wärmebewegung ist

$$\frac{-kT}{\varrho_j w_{iP}^{jQ}} \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ} .$$

Hier bedeuten k die Boltzmannsche Konstante $k = 1{,}371 \times 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$, T die absolute Temperatur und ϱ_j die Reibungsgröße des Ions der Sorte j. Wirkt noch eine äußere Kraft $\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}$ auf das j-Ion ein, so ist die Geschwindigkeit zufolge dieser Kraft $\frac{\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}}{\varrho_j}$. Die Gesamtgeschwindigkeit des j-Ions beträgt daher

$$\mathfrak{v}_{iP}^{jQ} = \left[\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} - \frac{kT}{w_{iP}^{jQ}} \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ}\right] \frac{1}{\varrho_j} + \mathfrak{i}\,(v_0 + b\,(z_Q - z_P)) \tag{3}$$

$\mathfrak{i}$ bedeutet hierin den Einheitsvektor parallel der x-Richtung, $v_0 + b\,(z_Q - z_P)$ wäre die Geschwindigkeit des j-Ions, wenn wir von äußeren Kräften und der Brownschen Bewegung absehen würden. $b\,(z_Q - z_P)$ ist demzufolge die Zunahme der Geschwindigkeit des j-Ions gegenüber dem i-Ion; b mißt also den Geschwindigkeitsgradienten. In ähnlicher Weise ergibt sich für die Gesamtgeschwindigkeit des i-Ions in dem Volumenelement dS_P

$$\mathfrak{v}_{jQ}^{iP} = \left[\mathfrak{K}_{jQ}^{iP} - \frac{kT}{w_{jQ}^{iP}} \operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP}\right] \frac{1}{\varrho_i} + \mathfrak{i} v_0 . \tag{4}$$

Würden also keine äußeren Kräfte auf das i-Ion einwirken und außerdem keine Brownsche Bewegung der Ionen existieren, so wäre $\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}$ parallel x gerichtet und würde den konstanten Betrag v_0 haben. Führen wir (3) und (4) in (2) ein, so haben die Verteilungsfunktionen w_{jQ}^{iP} die partiellen Differentialgleichungen zu erfüllen

$$\begin{aligned}\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = &-\frac{1}{\varrho_j} \operatorname{div}_Q\left[w_{iP}^{jQ}\,\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} - kT \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ}\right] \\ &- \operatorname{div}_Q\left(w_{iP}^{jQ},\ \mathfrak{i}\,(v_0 + b\,(z_Q - z_P))\right) \\ &- \frac{1}{\varrho_i} \operatorname{div}_P\left[w_{jQ}^{iP}\,\mathfrak{K}_{jQ}^{iP} - kT \operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP}\right] \\ &- \operatorname{div}_P\left(w_{jQ}^{iP},\ \mathfrak{i} v_0\right),\end{aligned} \tag{5}$$

Wie man aus der Definition der Verteilungsfunktionen leicht erkennen kann, ist $w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP}$[1]). Wir setzen daher zur Vereinfachung der Schreibweise

$$w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP} = f_{ij} . \tag{6}$$

Da wir es in unserem Falle der Viskosität mit einem stationären Fall zu tun haben, ist

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = 0 .$$

Bisher gehen die Überlegungen konform mit denen der früheren Notiz[2]); die weiteren Darlegungen jener Mitteilung sind indessen in folgender Weise zu modifizieren. Es ist klar, daß die Ionengeschwindigkeiten von der des Lösungsmittels verschieden sein müssen. Die Ionen werden sich langsamer bewegen als das in unmittelbarer Nähe befindliche Lösungsmittel; demzufolge wird auf die Ionen eine Kraft ausgeübt, die der Differenz der jeweiligen Geschwindigkeit des Wassers gegenüber der des Ions proportional ist; diese Kraft wurde in der früheren Arbeit vernachlässigt, was streng genommen nicht zulässig ist; wir werden jetzt zeigen, daß die Grundgleichungen für das Viskositätsproblem trotzdem

1) S. P. Debye u. H. Falkenhagen l. c. S. 403.
2) S. Falkenhagen-Dole l. c. S. 613.

unverändert bleiben. Für die Kräfte $\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}$ bzw. $\mathfrak{K}_{jQ}^{iP}$ müssen wir die modifizierten Ausdrücke

$$\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} = -e_j \operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^{Q} + \mathrm{i}\varrho_j\{v_w - v_0 + (b' - b)(z_Q - z_P)\}, \quad (7)$$

$$\mathfrak{K}_{jQ}^{iP} = -e_i \operatorname{grad}_P \psi_{jQ}^{P} + \mathrm{i}\varrho_i (v_w - v_0)$$

benutzen. Hierin bedeuten $\mathrm{i}v_w$ die Geschwindigkeit des Lösungsmittels an der Stelle des Volumenelementes P und $\mathrm{i}v_w + b'(z_Q - z_P)$ die des Lösungsmittels an der Stelle des Volumenelementes Q. Dabei sind b' und b voneinander verschieden. Weiter bedeuten ψ_{iP}^{Q} das Potential, welches die Ionenwolke des i-Ions an der Stelle des j-Ions hervorruft und ψ_{jQ}^{P} das Potential, welches von der Ionenwolke des j-Ions herrührt an der Stelle des i-Ions. Diese beiden Potentiale müssen den Poissonschen partiellen Differentialgleichungen genügen

$$\begin{aligned}\operatorname{div}_Q \operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^{Q} &= -\frac{4\pi}{D}\sum_p n_{iP}^{pQ} e_p \\ &= -\frac{4\pi}{n_i D}\sum_p f_{ip} e_p ,\end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned}\operatorname{div}_P \operatorname{grad}_P \psi_{iQ}^{P} &= -\frac{4\pi}{D}\sum_p n_{pQ}^{iP} e_p \\ &= -\frac{4\pi}{n_j D}\sum_p f_{pj} e_p .\end{aligned}$$

Hierin ist die Zahl der Ionen der Sorte p in cm³, welchen in der Umgebung eines i-Ions liegen, mit n_{iP}^{pQ} und die Zahl der betreffenden p-Ionen pro cm³ in der Umgebung eines j-Ions mit n_{pQ}^{jP} bezeichnet. Diese sind nach (8) mit den entsprechenden Verteilungsfunktionen verknüpft. D bedeutet die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Für den Spezialfall des stromlosen Elektrolyten ($v_0 = b = b' = v_w = 0$) nehmen die Verteilungsfunktionen die Form an

$$f_{ij}^{0} = n_i n_j \left(1 - \frac{e_i e_j}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \quad (9)$$

Hierin bedeuten n_i die Zahl der Ionen der Sorte i im cm³ und n_j die entsprechende Zahl der j-Ionen im cm³. Vermöge (6) (7) und (8) geht (5) über in

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} &= \frac{1}{\varrho_j}\left[kT\Delta_Q f_{ij} - \frac{4\pi n_j e_j}{D}\sum_p f_{ip} e_p\right] \\ &\quad - \operatorname{div}_Q\big(f_{ij},\, \mathrm{i}(v_0 + b(z_Q - z_P))\big) \\ &\quad - \operatorname{div}_Q\big(f_{ij},\, \mathrm{i}(v_w - v_0 + (b' - b)(z_Q - z_P))\big) \quad (10) \\ &\quad + \frac{1}{\varrho_i}\left[kT\Delta_P f_{ij} - \frac{4\pi n_i e_i}{D}\sum_p f_{pj} e_p\right] \\ &\quad - \operatorname{div}_P(f_{ij},\, \mathrm{i}v_0) - \operatorname{div}_P\big(f_{ij},\, \mathrm{i}(v_w - v_0)\big).\end{aligned}$$

Führen wir jetzt die relativen Koordinaten ein

$$x = x_Q - x_P,\ y = y_Q - y_P,\ z = z_Q - z_P \quad (11)$$

und setzen weiter

$$f_{ij}(x_Q - x_P, y_Q - y_P, z_Q - z_P) = F_{ij}(x, y, z), \quad (12)$$

so gilt

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial x_Q} = \frac{\partial F_{ij}}{\partial x} \quad \frac{\partial f_{ij}}{\partial x_P} = -\frac{\partial F_{ij}}{\partial x} \ldots .$$

$$\Delta_Q f_{ij} = \Delta F_{ij} \quad \Delta_P f_{ij} = \Delta F_{ij},$$

damit entsteht aus (10) das System der partiellen Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned}\frac{\partial F_{ij}}{\partial t} &= kT\left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_j}\right)\Delta F_{ij} \\ &\quad - \frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_i e_i}{\varrho_i}\sum_p e_p F_{pj} + \frac{n_j e_j}{\varrho_j}\sum_p e_p F_{ip}\right] \quad (13) \\ &\quad - \operatorname{div}(F_{ij}, \mathrm{i}(v_0 + bz)) + \operatorname{div}(F_{ij}, \mathrm{i}v_0) \\ &\quad - \operatorname{div}\{F_{ij}, \mathrm{i}(v_w - v_0 + (b' - b)z\} \\ &\quad + \operatorname{div}\{F_{ij}, \mathrm{i}(v_w - v_0)\}.\end{aligned}$$

Nun gilt, wenn mit $\mathfrak{A}$ ein Vektor und mit φ ein Skalar bezeichnet wird, die vektoranalytische Relation

$$\operatorname{div}(\varphi, \mathfrak{A}) = \varphi \operatorname{div}\mathfrak{A} + \mathfrak{A}\nabla\varphi .$$

Diese Formel wenden wir jetzt an auf

$$\mathfrak{A} = \mathrm{i}(v_0 + bz); \quad \varphi = F_{ij}$$

und erhalten

$$\begin{aligned}-\operatorname{div}\big(F_{ij}, \mathrm{i}(v_0 + bz)\big) &= -(v_0 + bz)\frac{\partial F_{ij}}{\partial x} \\ + \operatorname{div}(F_{ij}, \mathrm{i}v_0) &= +v_0\frac{\partial F_{ij}}{\partial x}.\end{aligned}$$

. . . . . .

Damit ergibt sich für die Verteilungsfunktionen das folgende Differentialgleichungssystem

$$\begin{aligned}\frac{\partial F_{ij}}{\partial t} &= kT\left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_j}\right)\Delta F_{ij} \\ &\quad - \frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_i e_i}{\varrho_i}\sum_p e_p F_{pj} + \frac{n_j e_j}{\varrho_j}\sum_p e_p F_{ip}\right] \\ &\quad - bz\frac{\partial F_{ij}}{\partial x} - (b' - b)z\frac{\partial F_{ij}}{\partial x},\end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned}\frac{\partial F_{ij}}{\partial t} &= kT\left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_j}\right)\Delta F_{ij} \\ &\quad - \frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_i e_i}{\varrho_i}\sum_p e_p F_{pj} + \frac{n_j e_j}{\varrho_j}\sum_p e_p F_{ip}\right] \quad (14) \\ &\quad - b' z\frac{\partial F_{ij}}{\partial x}.\end{aligned}$$

Wir erhalten damit formal dasselbe System der Differentialgleichungen, welches der früheren Notiz zugrunde liegt, jedoch mit dem einzigen Unterschiede, daß überall b', d. h. das Geschwindigkeitsgefälle des Wassers und nicht das der Ionen b einzuführen ist. Die weiteren Rechnungen bleiben formal dieselben und wir erhalten für den Spezialfall binärer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit für die als Folge der Verzerrung der Ionenwolke auftretende Kraftübertragung durch ein Quadratzentimeter senkrecht zum Gradienten der Geschwindigkeit

$$\frac{1}{60}\,\frac{1}{\varkappa}\,\frac{e^2 b'}{DkTu}\,n\,. \qquad (15)$$

Hierin ist e die Ladung des Ions, ferner bedeutet n die Zahl der Salzmolekeln pro cm³ und es ist mit u die reziproke Reibungsgröße $\frac{1}{\varrho}$ bezeichnet. Damit entsteht für den Zusatzkoeffizienten der inneren Reibung derselbe Ausdruck wie der der früheren Notiz. Es wird also

$$\frac{\eta_\gamma}{\eta_0} = 1 + A'\sqrt{\gamma}\,;\quad A' = \frac{0{,}49 \times 10^{10}\, e}{60\, u\, \eta_0 \sqrt{DkT}}. \qquad (16)$$

Dieser Ausdruck besitzt also quantitativen Charakter. Dabei ist für den Koeffizienten der inneren Reibung bei der molaren Konzentration γ (in Mol pro Liter Lösung) η_γ und für den entsprechenden Koeffizienten bei der Konzentration $\gamma = 0$ η_0 gesetzt.

Neuerdings haben W. E. Joy und J. H. Wolfenden[1]) (Oxford) den Koeffizienten A' im Grenzgesetz experimentell bestimmt für KCl; sie finden Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage.

In einer nächsten Arbeit gedenke ich die Verallgemeinerung der Rechnungen auf den Fall eines beliebigen einfachen Elektrolyten zu bringen[2]). Es dürfte interessant sein, die allgemeinen theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen zu vergleichen, die auf meine Veranlassung hier im Williamsschen Laboratorium im Gange sind. Weiter ist eine experimentelle systematische Studie des Verlaufs der Viskosität für schwache Elektrolyte in Abhängigkeit von der Konzentration usw. beabsichtigt; vermutlich verläuft diese Abhängigkeit für sehr verdünnte Lösungen nahezu linear. Vielleicht ist es auch möglich, die Differentialgleichungen (14) weiter zu entwickeln, um die vermutlich in γ linearen Glieder zu erhalten, welche natürlich auch für starke Elektrolyte von Bedeutung sind. Hier wäre dann auch der von Finkelstein[1]) berechnete Effekt der Wirkung der Relaxation der Dipolmoleküle des Lösungsmittels auf die Zähigkeit der Lösung mit in Rücksicht zu ziehen, der mit der Konzentration γ proportional verläuft. Wenn ich auch nicht von der quantitativen Gültigkeit der Finkelsteinschen Überlegungen überzeugt bin, so ist doch durch den Vergleich mit dem Experiment mancherlei interessanter Aufschluß über die Struktur elektrolytischer Lösungen zu gewinnen. Im Zusammenhang mit der Theorie sind ferner eine Reihe von experimentellen Untersuchungen über die Abhängigkeit des Viskositätseffektes von der Beweglichkeit und Wertigkeit der Ionen, ferner von der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels notwendig und wichtig. Zweifellos spielen in konzentrierteren Lösungen auch Depolymerisationseffekte eine Rolle, die im Sinne einer negativen Viskosität wirksam sind.

Wir hoffen auch hierüber Untersuchungen in Angriff nehmen zu können.

1) Nature **126**, 994, 1930, s. auch meine in der Nature erscheinende Notiz: The Viscosity of Electrolytes.

2) Einige bereits gewonnene Ergebnisse sandte ich vor einiger Zeit an die Zeitschr. f. physik. Chemie, Abt. B.

1) Finkelstein, Physik. Zeitschr. **31**, 130, 165, 1930.

Zur Zeit Madison Wisconsin, U.S.A.

(Eingegangen 5. Februar 1931.)

Dispersion von Hertzschen Wellen in festen Körpern.

Von J. Errera.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Dispersion der Hertzschen Wellen in festen Körpern (Eis usw.)[1]) haben wir jetzt das Seignettsalz ($NaKC_4H_4O_6$, $4\,H_2O$) studiert, das wegen seiner besonderen piezo- und dielektrischen Eigenschaften (siehe die Arbeiten von Valasek[2]), Frayne[3]), Kobeko und Kurtschatov[4]) usw.[5]), großes Interesse verdient. Die in bezug auf die Dispersion von den genannten Autoren unter-

1) J. Errera, Journ. de Phys. **5**, 304, 1924; Trans. Far. Soc. **24**, 162, 1928.

2) J. Valasek, Phys. Rev. **17**, 475, 1921; **19**, 478, 1922; **20**, 644, 1922; **24**, 560, 1924; Science **65**, 235, 1927.

3) G. Frayne, Phys. Rev. **21**, 348, 1923.

4) P. Kobeko u. J. Kurtschatov, Zeitschr. f. Phys. **66**, 192, 1930.

5) C. H. Tower, Phys. Rev. **35**, 269, 1930. Laurey & Morgan, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2192, 1924.

nommenen Versuche hatten ein negatives Ergebnis, sie fanden keine Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten (DK), was wohl mit den von ihnen angewandten Methoden zusammenhängen dürfte.

Wir benutzten zu unseren Messungen eine Nernst-Brücke, die bei jeder Frequenz mit dem Sender in Resonanz gebracht wurde. Der Wellenlängenbereich konnte zwischen 300 m und 882 Kilometer variiert werden. Die Wellenlänge wurde ständig mit Wellenlängen- und Frequenzmesser kontrolliert. Der Kristall wurde als Plattenkondensator dem Meßkondensator des einen Brückenzweiges parallel geschaltet. Um die Leitfähigkeit des Kristalls zu kompensieren, wurde im entsprechenden anderen Zweig der Brücke ein Ohmscher Widerstand (KCl-Lösung in verschiedenen Verdünnungen) parallel zur Kapazität geschaltet. Gleichzeitig überzeugten wir uns durch Kontrollmessungen, daß die Brücke im Bereiche der bei unseren Messungen aufgetretenen Leitfähigkeiten noch ganz zuverlässige Resultate lieferte.

Parallel zum Kristall lag ein elektrostatisches Präzisionsvoltmeter (Hartmann & Braun)[1]. Im Kristallkreis lag ein Thermokreuz mit Mikroampèremeter, zur Bestimmung der durch den Kristall hindurchfließenden Stromstärke. Die Kristalle wurden aus einer gesättigten Seignettsalz-Lösung gewonnen[2]. Je nach Bedarf wurden aus ihnen Platten in 5 mm, 4 mm und 2 mm Dicke geschliffen (Variation der Feldstärke). Dabei wurden die Kristalle senkrecht zur a-Achse geschliffen. (Die Kondensatorflächen waren also senkrecht zur a-Achse.)

Als Elektroden wurde bei den meisten Versuchen gesättigte Seignettsalz-Lösung verwendet (s. Kobeko und Kurtschatov, l. c.); die Versuche über den Einfluß der Temperatur auf die Feldabhängigkeit der DK wurden dagegen mit Metallfolien als Elektroden ausgeführt. Das Kriterium für die Wahl der verschiedenartigen Elektroden ist in erster Linie der gute Kontakt. In dieser Beziehung sind die Elektroden aus gesättigter Lösung am besten, nur haben sie den Nachteil, daß bei längerer Versuchsdauer durch Diffusion der Flüssigkeit in den Kristall und durch den Kitt sekundäre Effekte auftreten können (Erhöhung der Leitfähigkeit usw.), weshalb wir zur Beobachtung der Temperaturabhängigkeit Metallfolien als Elektroden vorzogen. Diese wurden mit Kanada-Balsam, in Xylol gelöst, an den Kristall geklebt, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, daß die Folien sich ganz der Kristallfläche anschmiegen, so daß auch hier ein guter Kontakt gewährleistet war[1]).

Wegen der starken piëzo-Elektrizität mußte noch festgestellt werden, ob der Druck, der bei den nassen Elektroden verwendet wurde, ohne Einfluß war. Parallel-Versuche mit Quecksilberhöhen von 9 bis 44 mm bei einer Frequenz von 2300 zeigten eine sehr kleine Erhöhung der DK mit zunehmendem Druck, aber erst merklich oberhalb der bei unserem Versuche verwendeten Drucke.

Um den Einfluß der Zuführungen auszuschalten, wurden Parallelmessungen an Paraffin- und $NaCl$-Platten von jeweils gleicher geometrischer Beschaffenheit ausgeführt. Bezeichnet ε_0 die DK des Seignettsalz-Kristalles, ε_1 die des Paraffins und ε_2 die des $NaCl$, so berechnet sich ε_0 nach folgender Formel

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 + \frac{a_0 - a_1}{a_2 - a_1}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1).$$

Die a bedeuten dabei die entsprechenden am Meßkondensator abgelesenen Differenzen (Minimumstellung bei allein vorhandenem Meßkondensator — Minimumstellung bei parallel hinzugeschaltetem Kristall bzw. Paraffin, $Na\,Cl$.)

Für die Wellenlänge von 100 m haben wir Messungen nach der Schwebungsmethode ausgeführt; die Resultate waren den gleichen wie bei den Hochfrequenzmessungen in der Brücke.

Tabelle I.

λ in m	log λ	ε 40 Volt	ε 80 Volt	ε 160 Volt
300	2,52	89	97	101
550	2,74	97	89	—
1900	3,28	110	97	93
4000	3,60	—	— 32	— 17
5800	3,75	25	— 112	— 381
7500	3,90	211	234	304
$11{,}10^3$	4,04	276	447	625
$17{,}10^3$	4,23	257	386	473
$23{,}10^3$	4,36	230	344	431
$40{,}10^3$	4,60	192	329	418
$130{,}10^3$	5,11	207	359	447
$190{,}10^3$	5,25	203	352	456
$444{,}10^3$	5,64	—	390	492

Die Resultate der Versuche über Dispersion zeigen Tabelle I und Fig. 1. Als Abszisse haben wir den Logarithmus der Wellenlänge aufgetragen als Ordinate die DK. Der Parameter, der die verschiedenen Kurven der Fig. 1 unterscheidet, ist die bei dem Versuch verwendete Feldstärke (Effektivwert der Wechselspannung pro cm).

1) Dieses Voltmeter sowie ein Teil des Senders wurden uns vom Fonds National de la Recherche Scientifique, Brüssel, zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch hier unseren Dank aussprechen.

2) Einige von den Kristallen wurden uns liebenswürdigerweise von Dr. Gilta zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm bestens danken.

1) Siehe die Arbeit von C. H. Tower l. c.

Tabelle II.

Kristalldicke: 3,7 mm				Kristalldicke: 2 mm			
Wechselsp. 44 V_{eff}	a_0	Wechselsp. 66	a_0	Wechselsp. 102	a_0	Wechselsp. 19 V.	a_0
Gleichsp. 0	14,5	0	18,5	0	23,8	0	60
50	13,6	30	17,7	40	21,0	10	58,5
70	11,4	50	16,5	70	18,6	20	46,5
90	9,7	65	15,3	90	16,6	60	28
110	9,5	80	13,8	—	—	80	24,5
—	—	110	12,2	—	—	115	21,5

In erster Linie ersieht man aus der Fig. das Vorhandensein der Dispersion. Die niedrigen und die hohen Werte der DK (bei derselben Feldstärke) sind durch das Resonanzgebiet getrennt (starke Absorption[1]), negative DK-Werte). Weiter zeigt unsere Fig. im Gebiete der großen Wellenlängen eine Abhängigkeit der DK-Werte von der Feldstärke, und zwar nimmt die

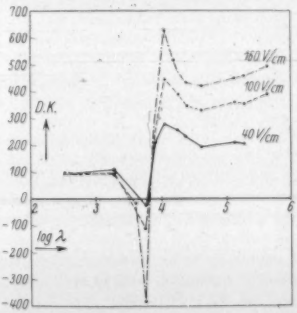

Fig. 1.

DK mit zunehmender Feldstärke zu. Dieses Verhalten der DK erscheint auf den ersten Anblick in Widerspruch mit der Theorie. Das Beginnen der Dispersion bei der Wellenlänge von etwa 1000 m spricht für das Vorhandensein einer Dipolpolarisation. Mit zunehmender Feldstärke nähert sich bekanntlich diese Polarisation einem Sättigungswert; also muß die DK abnehmen. Man erkennt dies leicht aus der Betrachtung der $\mathfrak{P} - \mathfrak{E}$ Kurve, wobei im Sättigungsgebiet $\varkappa = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$ der Richtungstangente des Radiusvektors vom Ursprung zum Punkt $(\mathfrak{P}, \mathfrak{E})$ proportional ist. Man könnte nun annehmen, daß die $\varkappa - \mathfrak{E}$ Kurve für kleine Feldstärken ein Maximum zeigt, wenn nämlich die $\mathfrak{P}$-$\mathfrak{E}$ Kurve, wie es im Ferromagnetismus oft der Fall ist, einen Wendepunkt besäße. Tatsächlich sind ja auch die Feldstärken, die bei unseren Versuchen angewendet wurden, sehr klein (die größte von uns verwendete Feldstärke bei Wechselspannung war 750 V/cm), als daß man normalerweise erwarten könnte, daß man sich schon im Sättigungsgebiet befindet. Man könnte aber auch annehmen, daß mit zunehmender „rüttelnder" Wechselspannung die Anzahl der schwingungsfähigen Ladungen des Kristallgitters zunimmt und zwar so, daß das Anwachsen den Richtungseffekt überkompensiert, woraus eine Zunahme der DK resultiert[1]).

Die Änderung der Feldstärke durch eine Zusatz-Gleichspannung bei konstant gehaltener Wechselspannung ergab eine Erniedrigung der zur betreffenden Wechselspannung gehörenden DK wie es Tabelle II zeigt. Diese überlagerte Gleichspannung hat also einen bremsenden Effekt, entgegengesetzt dem rüttelnden Einfluß der Wechselspannung.

Tabelle III.

Kristalldicke 2 mm.

Effekt. Wechselspannung	Kompensationswiderstand in Ohm
$\lambda = 234$ km	
14	1 800 000
25	1 400 000
40	820 000
80	750 000
$\lambda = 444$ km	
10	2 100 000
33	1 700 000
52	750 000
100	490 000

Für eine Zunahme der schwingungsfähigen Ladungen mit wachsender Wechselspannung spricht auch das gleichzeitige Ansteigen der Leitfähigkeit des Kristalls (d. h. mit zunehmender Wechselspannung mußten wir den Ohmschen Kompensationswiderstand verringern, s. Tabelle III). Hält man die Wechselspannung kon-

1) Siehe Tabelle VI.

1) S. auch weiter die Versuche mit komprimiertem Salz und die Untersuchung des Temperatureinflusses, wo diese schwingungsfähigen Ladungen eingehender definiert werden.

stant und variiert die Feldstärke am Kristall durch ein Zusatzfeld (Gleichstrom) wie bei den Versuchen der Tabelle II, so tritt gerade das Umgekehrte ein.

Ein Vergleich der zu den verschiedenen Wechselspannungen gehörigen Stromstärken im Kristall aus den Messungen mit Hilfe des Thermokreuzes ergibt

$$\frac{i_2}{i_1} > \frac{V_2}{V_1} (V_2 > V_1), \qquad (I)$$

woraus sich direkt eine Zunahme der Kristallkapazität mit wachsender Spannung berechnet. (Es ist dies natürlich keine von der Brückenmethode unabhängige Methode, es ist nur eine direkte Kontrolle). In Tabelle IV geben wir einige bei der Wellenlänge von 11 km gemessene Wertepaare von V und i wieder, woraus die obige Ungleichung direkt abgelesen werden kann.

Tabelle IV.

V_1	V_2	i_1 (mA)	i_2 (mA)	V_2/V_1	i_2/i_1
28	36	4,05	6,5	1,28	1,60
17	25	1,51	3,2	1,47	2,11
25	31	3,2	4,4	1,24	1,37
33	38	4,95	6,2	1,15	1,25

Tabelle V.

λ in m	ε
330	12,3
550	12,3
7500	14,3
$30{,}10^3$	17,4
$130{,}10^3$	28
$234{,}10^3$	31,4
$444{,}10^3$	39,4
$882{,}10^3$	46,5

Tabelle V zeigt die Ergebnisse unserer Versuche mit komprimiertem Seignettsalz. Pulverisiertes Seignettsalz wurde in einem Nernst-Topf komprimiert[1]). Die Messungen der DK wurden dann in bekannter Weise in unserer Brücke ausgeführt. Wie aus Tabelle V zu ersehen ist, ist auch jetzt eine Dispersion vorhanden. Die DK-Werte sind aber kleiner als im Falle eines einzigen Kristalls, was ja verständlich ist, da die Mikrokristalle alle beliebigen Richtungen haben und nicht nur nach der a-Achse gerichtet sind. Wir haben bestätigt durch Versuche mit Einkristallen, die parallel zur a-Achse geschliffen waren, daß in diesem Falle die DK die normalen Werte fester Körper zeigt (Größenordnung $NaCl$). Wir erkennen auch das Fehlen der Resonanz sowie jeder Feldabhängigkeit. Die Tatsache, daß hier keine negativen DK-Werte beobachtet werden, kann als ein Beweis dafür angesehen werden, daß die negativen Werte der DK und die große Absorption, die sie begleitet (s. Tabelle VI) einer Resonanz des Einkristalls entspricht. — Man kann noch hinzufügen, daß man im Absorptionsgebiet den Kristall vibrieren hört. Das Fehlen der Feldabhängigkeit kann wie folgt gedeutet werden: Man könnte annehmen, daß im Einkristall die Moleküle sich zu ausgerichteten Gruppen (Innermolekulares Feld) zusammenfinden. Unter diesen gerichteten Gruppen wollen wir nur eine große Zahl durch irgendwelche Kräfte zusammengehörige Molekeln verstehen, die im festen Zustande sind. Durch das Feinzerpulvern vor dem Komprimieren erhalten wir Mikrokristalle in allen verschiedenen Richtungen, so daß sich die Wirkungen der innermolekularen Felder in den einzelnen Kristallen aufheben, das äußere Feld ist aber so schwach, daß wir uns noch auf dem geradlinigen Teil der Polarisationskurve befinden. Ähnliche Verhältnisse haben wir auch durch DK-Messungen früher an kolloidalen Vanadiumpentoxyd-Lösungen beobachtet[4]). Auch hier wächst die DK mit der Wechselspannung. Wenn wir diese Erscheinung auf dieselbe Weise deuten wollen, wie für den Seignett-Einkristall, so müssen wir uns erinnern, daß die stäbchenförmigen Partikeln des V_2O_5 aus kristallinen Teilchen aufgebaut sind, die durch das rüttelnde Wechselfeld gegeneinander in Schwingungen versetzt werden können, wodurch die Möglichkeit einer größeren Polarisierbarkeit gegeben ist.

Da die Dispersion im komprimierten Seignettsalzpulver doch vorhanden ist, kann man deren Ursache auf die Wassermolekeln des Kristallwassers zurückführen. Es wurde schon früher

Tabelle VI.

Kristalldicke 2 mm — Wechselspannung 40 Volt.

λ	R in Ohm
500 m[1])	50000
2100 m[2])	26000
3100 m	45000
5600 m[3])	12000
8200 m	50000
11 km	85000
17 km	135000
170 km	580000
234 km	1000000
444 km	1300000

1) Siehe für ähnliche Messungen: J. Errera, Comptes Rendus Acad. Sc. Paris **184**, 455, 1927.

1) Keine Feldabhängigkeit.
2) Beginn der Absorption, Dispersion und Feldabhängigkeit.
3) Resonanz.
4) J. Errera, Koll. Zeitschr. **31**, 59, 1922; **32**, 157, 375, 1923; **51**, 104, 1930.

gezeigt, daß beim Trocknen die abnormen dielektrischen und piëzo-elektrischen Eigenschaften des Seignett-Salzes verschwinden. Das Wasser spielt also eine fundamentale Rolle. Meine früheren Versuche über Eis, deren Theorie von Debye gegeben wurde[1]) haben gezeigt, daß im Eis eine starke Dispersion vorhanden ist, es wäre also das Kristallwasser analog dem Eis.

Zur Deutung der Resultate der Fig. 1, wo ein Einkristall untersucht wurde, müssen wir also zwei Ursachen unterscheiden. Die Molekeln des Kristallwassers, die keine Feldabhängigkeit

Tabelle VII.

$\lambda = 130$ km					$\lambda = 500$ m	
$\varepsilon_{50\,V}$	$\varepsilon_{100\,V}$	$\varepsilon_{150\,V}$	$\varepsilon_{200\,V}$	t^0	t^0	ε
91	91	91	91	— 34	— 26	101
120	120	120	120	— 26	— 15,5	148
327	327	327	327	— 16	— 13	171
464	481	492	519	— 13	— 7	129
490	585	680	794	— 7	— 2	115
566	806	1041	1250	— 1,5	+ 5	108
376	709	1022	1278	+ 4,5	11	101
376	785	1003	1155	18	18	120
576	575	575	575	25	25	143
253	253	253	253	31,5	31	97

zeigen und die gerichteten Gruppen die feldabhängig sind. Es wurden auch Versuche über den Einfluß der Feldstärke auf die DK von Eis und Essigsäure in der Nähe des Schmelzpunktes angestellt. Dabei haben wir die Feldstärke der Wechselspannung von 50 bis 250 V/cm variiert und die DK ist auf 1/100 dieselbe geblieben. Die Feldabhängigkeit, wenn sie vorhanden ist, ist auf jeden Fall extrem klein, von derselben Größenordnung wie im Falle des komprimierten Salzes und also unvergleichbar kleiner als die des Seignett-Einkristalls.

Fig. 2 zeigt den Einfluß der Temperatur auf die Feldabhängigkeit der DK im Falle der Einkristalle für die Wellenlänge 130 km. Unterhalb —16° fehlt jede Feldabhängigkeit. Dieses Ergebnis kann man so deuten, daß unterhalb —16° die Wassermolekeln, die für das Vorhandensein des Momentes der gerichteten Gruppen nötig sind, eingefroren sind, — darum ist keine Feldabhängigkeit. Wir sehen aber, daß in diesem feldunabhängigen Gebiet die DK wie im Falle des Eises doch stark mit der Temperatur zunimmt. Dieser Effekt wäre dem eingefrorenen Kristallwasser zuzuordnen und ist ein physikalischer Beweis, daß die 4 H_2O-Molekeln des Kristallwassers locker gebunden sind. Als chemischen Beweis wissen wir, daß oberhalb 54° der Kristall im Kristallwasser schmilzt und durch Auskristallisation gibt die Lösung kein Doppelsalz wieder, sondern ein Gemisch von Kalium und Natriumtartrat. Oberhalb —16° C überkreuzen sich die beiden Ursachen der hohen DK-Werte; die Feldabhängigkeit, die zuerst gering ist, wird stärker, geht bei +5° durch ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Bei +25° sind die DK-Werte wieder feldunabhängig und nehmen mit

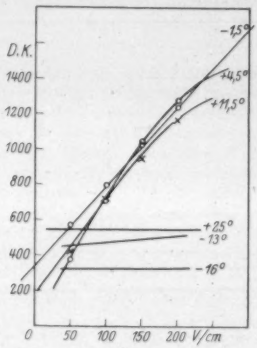

Fig. 2.

Zunahme der Temperatur ab. Wir nähern uns dem Schmelzpunkt, der Kristall und die gerichteten Gruppen lockern sich schon auf. Wahrscheinlich wirkt dies Auflockern auch auf die Atompolarisation, die in Richtung der a-Achse einen sehr großen Wert haben muß — da ja der DK-Wert bei hohen Frequenzen (100 m), wo die Dipole keinen Beitrag zur Gesamtpolarisation bringen können, schon einen Wert von etwa 100 hat. Dieser DK-Wert, welcher der Summe der Elektronen und Atompolarisation entspricht, ist ungefähr 5mal größer als das Quadrat des Brechungsindex im Sichtbaren (Valasek findet bei 5853,9 Å und 0° $n = 1{,}49$) für welchen allein die Elektronen-Polarisation maßgebend ist.

Unsere Versuche wurden an etwa 20 Exemplaren ausgeführt. Die Resultate sind dabei qualitativ für alle Exemplare die gleichen, quantitav dagegen nicht genau dieselben.

Die Untersuchung der Dispersion anderer wasserhaltiger Kristalle sowie das Studium des Einflusses der Feldstärke auf die DK wird weitergeführt.

Ich danke vielmals Herrn Dr. B. M. Bloch, der bei der Ausführung und Diskussion verschiedener Versuche sowie bei der Abfassung der Arbeit in deutscher Sprache mitgewirkt hat.

Brüssel, Technische Fakultät der Universität.

(Eingegangen 16. Februar 1931.)

1) P. Debye, Polare Molekeln, Seite 118. Leipzig, Hirzel, 1928.

Versuch der Anwendung einiger thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten zur Beschreibung von Erscheinungen in Atomkernen.

Von G. I. Pokrowski.

Hier wird ein Versuch beschrieben, das Boltzmannsche Prinzip auf verschiedene Erscheinungen im Kerne anzuwenden. Dabei wird eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experimente erhalten.

Wie bekannt, können die Prozesse in den Atomkernen im allgemeinen nur statistisch untersucht und beschrieben werden. Dazu gehören in erster Linie die verschiedenen Fälle von Kernzerfall und Kernsynthese, welche nach Gamow wellenmechanisch interpretiert werden können. Bei aller Allgemeinheit einer solchen Interpretation ist aber auch hier die Notwendigkeit näherer Kenntnis des Mechanismus der Erscheinung in jedem einzelnen Falle nicht ganz ausgeschlossen. Man muß zum Beispiel die Form und Größe der Potentialschwelle möglichst genau kennen.

Somit ist es nicht ganz unbegründet eine noch allgemeinere, wenn auch in jedem gegebenen Falle weniger exakte Methode zur Untersuchung verschiedener Verhältnisse im Gebiete der Kernphysik zu suchen. Da die Mittel hier zur Zeit beschränkt sind, scheint es zweckmäßig zur Untersuchung des genannten Gebietes den zweiten Satz der Thermodynamik näher heranzuziehen.

Es ist bekannt, daß im Falle von zwei Zuständen eines geschlossenen physikalischen Gebildes ein solcher Zustand wahrscheinlicher ist, bei welchem die Energiedichte kleinere Schwankungen aufweist, also gleichmäßiger im Raume verteilt ist. Besteht unser System aus einem Elementarteilchen, welches sich in einem relativ zum Teilchen großen und energiearmen Raume befindet, so müssen solche Zustände des Teilchens am wahrscheinlichsten, also auch am stabilsten sein, wenn die Energie dieses Teilchens einen minimalen und die des umgrenzenden Raumes einen maximalen Wert hat. Ist W_1 die Wahrscheinlichkeit des Zustandes und M die Masse des Teilchens, so hat man also:

$$\frac{\partial W_1}{\partial M} < O,$$

indem man die Äquivalenz von Masse und Energie berücksichtigt. Betrachtet man nun zwei Zustände, wobei der Übergang aus dem einen in den andern durch die Massenänderung ${}_1M_{12}$ bedingt ist, so muß die Wahrscheinlichkeit λ_{12} eines solchen Überganges proportional $W_2 - W_1$ sein und einer solchen Ungleichung folgen

$$\frac{\partial \lambda_{12}}{\partial ({}_1M_{12})} < O.^{1})$$

Man kann außerdem schreiben:

$$\frac{W_2 - W_1}{{}_1M_{12}} < O; \quad \frac{\lambda_{12}}{{}_1M_{12}} < O. \tag{1}$$

Diese letzte Beziehung kann bequem zur Bestimmung der Richtung des entsprechenden Prozesses dienen.

Wie aus dem Gesagten klar wird, hat man hier mit zwei verschiedenen Begriffen der Wahrscheinlichkeit zu tun. Nämlich mit dem Begriffe der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes W und der Wahrscheinlichkeit des Überganges zwischen zwei Zuständen λ.

Betrachten wir zuerst die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes. Dabei muß man selbstverständlich die Sache etwas mehr konkretisieren. Nehmen wir also deshalb den Fall einer Kernsynthese an, wobei N Protonen sich vereinigen. Jedes Proton erleidet dabei im Mittel einen Massenverlust ${}_1H$. Betrachten wir nun die Wahrscheinlichkeit W dafür daß ein gegebenes Proton sich in einem Kerne mit insgesamt N Protonen befindet. Diese Wahrscheinlichkeit ist eine Funktion von ${}_1H$ und N. Untersuchen wir zuerst W in Abhängigkeit von ${}_1H$.

Für eine unendlich kleine Änderung von ${}_1H$ kann angenommen werden, daß:

$$dW = -W_N \cdot a \cdot d({}_1H); (N = \text{const.}).$$

Nach der Integration im Bereiche von W_N bis W ergibt sich:

$$\ln W = \ln W_N - a \cdot {}_1H, \tag{2}$$

oder:

$$\ln \frac{W}{W_N} = -a \cdot {}_1H.$$

Jetzt betrachten wir den Einfluß von N.

Es ist sehr wahrscheinlich (vielleicht zweifellos) daß im Kerne das Pauli-Verbot bezüglich der Protonen gültig ist. Vereinigen sich also N gleiche Protonen zu einem Kern, so müssen die Werte von ${}_1H$ für verschiedene Protonen verschieden sein.

Hier werden wir aber annähernd nur den Mittelwert von ${}_1H$ berücksichtigen.

Nach dem Gesetz der Multiplikation von Wahrscheinlichkeiten kann geschrieben werden:

$$W_N = W_1^N, \tag{3}$$

wo W_N die Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Zustandes von N Protonen und W_1 denselben Wert für ein Proton bedeutet.

1) ${}_1M_{12}$ muß immer negativ sein. Dies wird in der zweiten Hälfte dieser Abhandlung näher betrachtet.

Aus (2) und (3) ergibt sich dann:

$$\ln\left(\frac{W}{W_1^N}\right) = -a \cdot {}_1H, \tag{4}$$

oder:

$$-\frac{a \cdot {}_1H}{N} = \frac{1}{N} \ln W \pm \text{const}, \tag{5}$$

oder:

$$-\frac{{}_1E}{N} = \frac{c^2}{aN} \ln W \pm \text{const}, \tag{6}$$

wobei E die Energie bedeutet.

Diese letzte Formel hat einen tiefen innern Zusammenhang mit der Formel von Boltzmann:

$$S = K \cdot \ln W + \text{const}, \tag{7}$$

obwohl sie mit dieser Formel nicht ganz identisch ist.

Dabei ist die Entropie

$$S = \frac{{}_1E}{T} = \psi \frac{{}_1E}{N} \tag{8}$$

und

$$K = \varphi \frac{c^2}{aN}; \tag{9}$$

(ψ und φ Proportionalitätsfaktoren).

Es könnte zuerst vielleicht sonderbar erscheinen, daß die Temperatur T und die Protonenzahl N einander äquivalent sind. Doch ist dieser Zusammenhang hier ganz richtig. Die Zahl der Protonen ist hier nämlich ein Maaß der Energiekonzentration im Kerne und spielt also eine der Temperatur analoge Rolle. Es kann geschrieben werden

$$E_1 = \frac{mv^2}{2} = kT \tag{10}$$

und

$$E_2 = N \cdot M c^2 = (\xi k_1) \cdot T; \tag{11}$$

(M Masse des Elementarteilchens, ξ Verhältnis der gesamten Energie zur kinetischen).

Geht man zum Vergleich des Gesagten mit dem Experimente über, so ist es zweckmäßig W durch die Atomhäufigkeit A zu ersetzen. Es ist klar, daß W proportional $A \cdot N$ sein muß. Dementsprechend läßt sich die Formel (5) folgendermaßen ändern:

$$-b \, {}_1H = \lg(A \cdot N) + N \cdot \text{const} \pm \text{const}. \tag{12}$$

Hier ist:

$$b = a \cdot \lg e \tag{13}$$

Daraus folgt:

$$\lg(A \cdot N) = -b \cdot {}_1H - p \cdot N \pm \text{const}. \tag{14}$$

(p = const).

Zur experimentellen Prüfung dieser Frage können die Mittelwerte von A herangezogen werden, welche die Atomhäufigkeit im Kosmos charakterisieren. Es ist bemerkenswert, daß die Werte von A für die Erdrinde und für Meteorite nicht sehr verschieden sind. Stellt man $\lg(A \cdot N)$ als Funktion von der Atomnummer Z dar und berechnet man die Mittelwerte für etwa 10 Punkte, so ergibt sich, daß diese Punkte annähernd durch eine Linie verbunden werden können. Nach den Angaben von Ida und Walter Noddak[1]) wurden solche Mittelwerte berechnet.

Diese Zahlen sind paarweise für dieselben Z vereinigt und mit den Ergebnissen der Formel (14) in Fig. 1 zusammengestellt. Die Konstanten

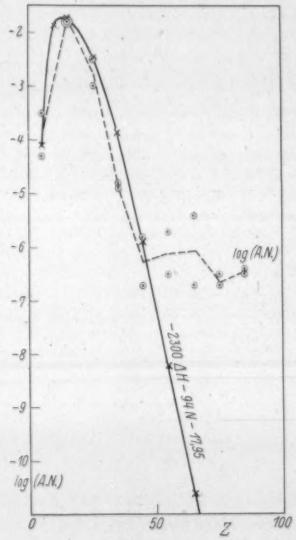

Fig. 1.

sind passend gewählt worden. Die Werte von ${}_1H$ sind dabei folgendermaßen bestimmt: nach Houtermans[2]) wurden Experimentalwerte zusammengestellt und eine Mittelwertkurve konstruiert. Die Koordinaten einiger Punkte dieser Kurve sind in der Tabelle gegeben, wobei ${}_1H$ relativ zur Protonenmasse angegeben ist.

Tabelle.

$Z =$	6	19	38	54	82	90
${}_1H \cdot 10^3 =$	$-7{,}01$	$-8{,}20$	$-8{,}70$	$-8{,}35$	$-7{,}70$	$-7{,}40$

1) Ida und Walter Noddak, Naturwiss. **18**, 757, 1930.

2) F. G. Houtermans, Ergebnisse d. exakten Naturwiss. **9**, 123, 1930.

Wie es aus Fig. 1 ersichtlich ist, stimmen die beiden Kurven im Bereiche von $Z = 1$ bis $Z = 45$ gut überein, was alles Obengesagte bestätigt. Für höhere Atomnummern aber ist die Diskrepanz außerordentlich groß und wächst mit der Atomnummer.

Diese Tatsache zeigt, daß man hier mit einem ganz besonderen Atomaufbauprozeß zu tun hat. Es ist nämlich wahrscheinlich, daß in diesem Gebiete die Atome durch Abbau schwerer Kerne entstehen und somit schwerere Kerne unter Umständen zahlreicher sein können, als es a priori zu erwarten wäre.

Der numerische Wert der Konstanten in Formel (14) ist dabei folgender:

$$\lg (A \cdot N) = -2300\ {}_1H - 94\,N - 17{,}95.$$

Alles Gesagte entspricht, wie schon früher bemerkt wurde, der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes. Es ist jetzt möglich, auch zur Untersuchung der Wahrscheinlichkeit λ des Überganges von einem Zustande in einen andern zu schreiten.

Gemäß (1) sind nur solche Übergänge in unseren Fällen möglich, wenn die Differenz:

$$W_2 - W_1 > O$$

ist, also wenn der Prozeß exotherm angesehen werden kann.

Analog der Annahme welche zu Formel (2) führte, kann jetzt zugelassen werden, daß:

$$d\lambda = \varrho' \cdot dW; \tag{15}$$

daraus ergibt sich unter Berücksichtigung von (2):

$$\lambda = \varrho\,(e^{-a\,{}_1H_2} - e^{-a\,{}_1H_1}); \tag{16}$$

(ϱ' und ϱ bedeuten entsprechende Konstanten).

Ist die Massenänderung jedes Elementarteilchens ${}_1H$ so bestimmt, daß:

$${}_1H_1 = O$$

ist, so ergibt sich:

$$\lambda = \varrho \cdot (e^{-a\,{}_1H} - 1). \tag{17}$$

Diese letzte Beziehung läßt sich auch so schreiben:

$$\lg \lambda = \lg (e^{-a\,{}_1H} - 1) + \lg \varrho. \tag{18}$$

Der Vorzug einer solchen Schreibweise besteht darin, daß sie nur für solche Erscheinungen einen Sinn hat, welche der Beziehung (1) genügen.

Im Falle daß a sehr groß ist und ${}_1H$ keine dem Null nahe Werte annimmt, kann die Formel (18) folgenderweise vereinfacht werden

$$\lg \lambda = -\varepsilon \cdot {}_1H \pm \text{const}, \tag{19}$$

wobei ε eine Konstante ist.

Die letzte der erhaltenen Formeln läßt sich gut auf den Fall des radioaktiven Zerfalls anwenden.

Bezeichnet man hier mit ${}_1H$ die Energie des a-Teilchens in Masseneinheiten gemessen und durch die gesamte Masse dieses Teilchens dividiert und mit λ die Zerfallskonstante, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen λ und ${}_1H$. Das ist auch tatsächlich der Fall, wie es die Fig. 2 zeigt. Es ist bemerkenswert, daß die maximalen Abweichungen zwischen Theorie und

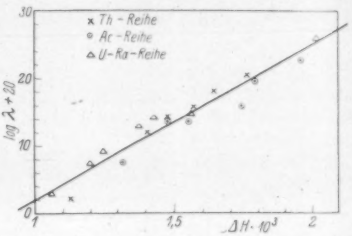

Fig. 2.

Experiment hier nicht größer sind, als im Falle der Gamowschen Theorie, was die Richtigkeit dieser ganz allgemeinen Beziehung auch in diesem Sonderfall zeigt. Die Konstante ε hat hier den folgenden Wert:

$$\varepsilon = 23000.$$

Die allgemeinen Betrachtungen, welche hier vorgeführt sind, können nicht nur im Falle von Atomkernen, sondern auch im Falle anderer physikalischer Gebilde gebraucht werden, falls diese Gebilde statistisch untersucht und beschrieben werden können.

Um diese Tatsache zu illustrieren soll hier kurz noch weiteres Material betrachtet werden, obwohl man dabei eigentlich vom Grundthema dieser Mitteilung sich entfernen muß.

Wendet man sich der Sternstatistik zu, so kann man feststellen, daß die Sterne in gleichen Entwicklungsstadien etwa gleiche Massen haben. Wenn also auch Sterne mit relativ sehr verschiedenen Massen vorkommen, so ist das in erster Linie mit der Ausstrahlung ihrer Masse in Beziehung zu setzen.

Bezeichnet man die maximale Masse des Sternes M_m und die Masse im gegebenen Falle M, so kann geschrieben werden:

$$-{}_1H = -{}_1M = M_m - M. \tag{20}$$

Ist n die relative Zahl der Sterne bestimmter Masse, so ergibt sich gemäß den Formeln (2) und (20):

$$\ln n = -a\,{}_1M \pm \text{const}, \tag{21}$$

oder:

$$\lg n = -b\,M \pm \text{const}. \tag{22}$$

Diese letzte Beziehung kann leicht experimentell bestätigt werden. Die Werte von n (in relativen Einheiten ausgedrückt) für verschiedene M können zum Beispiel nach der Statistik von Kapteyn-Sears[1]) zusammengestellt werden. Trägt man dabei lg n als Funktion von M auf (M ist hier in Sonnenmassen gemessen), so ergibt

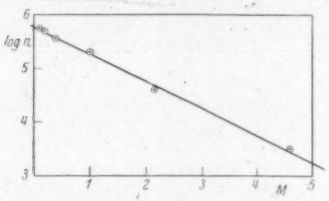

Fig. 3.

sich eine gerade Linie. Das zeigt die Fig. 3. Der lineare Zusammenhang zwischen lg n und M bestätigt die Formel (22) ebenso, wie alle andern Betrachtungen, welche zu dieser Formel führten.

1) Zitiert nach J. H. Jeans, Astronomy and Cosmogony, Cambridge 1928.

Röntgentechnische Abteilung des elektrotechnischen Staatsinstituts Moskau 33.

(Eingegangen 28. Dezember 1930.)

Über den Einfluß der Umgebung auf die Frequenz eines Schwingquarzes.

Von E. Grossmann und M. Wien.

An die Konstanz der Schwingungszahl eines Quarzes stellt die Hochfrequenztechnik sehr hohe Anforderungen, ja es wird sogar daran gedacht, sie als Zeitnormale einzuführen. Es soll deshalb auf eine Fehlerquelle hingewiesen werden, die unter Umständen die Schwingungszahl eines Quarzes erheblich ändern kann. Sie besteht darin, daß die von der Umgebung zum Quarz reflektierte Schallenergie die Schwingung des Quarzes beeinflußt.

Ein Oszillator bildet, wenn durch Reflexion Energie zu ihm zurückkehrt, mit seinem Spiegelbild eine besondere Art gekoppelter Systeme. Die Eigenfrequenz der beiden Systeme ist dann selbstverständlich immer die gleiche, jedoch hängt die Phase, mit der die Schwingung vom Spiegelbild auf die Quelle zurückkehrt, von der Entfernung und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung ab. Ist der Abstand so, daß die zurückkehrenden Wellen die gleiche Phase haben wie die Quelle, so tritt eine Erniedrigung der Frequenz ein, ist die Phase entgegengesetzt, eine Erhöhung. Gerade so, wie zwei gekoppelte Pendel, die, wenn man sie mit gleicher Amplitude und entgegengesetzter Phase in Bewegung setzt, eine Erhöhung ihrer gemeinsamen Schwingungszahl erfahren.

Die Kopplung zwischen einer Schallquelle und ihrem akustischen Spiegelbild ist allerdings eine außerordentlich lose und die Frequenzänderung wird für gewöhnlich bei stärker gedämpften Tonquellen kaum feststellbar sein. Bei den mit sehr geringer Dämpfung schwingenden Quarzen ist jedoch die Wirkung mittels der empfindlichen Schwebungsmethoden meßbar.

Ein Beispiel mag die Erscheinung erläutern: Ein Quarzkristall — von den Dimensionen X-Achse = elektrischer Achse = 5 mm, Y-Achse = 27 mm, Z-Achse = optischer Achse = 12 mm — wurde in der Y-Richtung zum Schwingen angeregt (Frequenz 98100). Der Quarz lag im Gitterkreis eines Röhrensenders, wirkte also als Oszillator. Die Elektroden wurden durch Versilbern direkt auf dem Kristall angebracht. Gegenüber der akustisch strahlenden Fläche, von 5×12 mm², also senkrecht zur Y-Achse, befand sich eine kreisförmige, ebene Hartgummiplatte

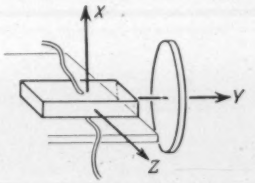

Fig. 1. Sendeanordnung.

von 34 mm Durchmesser (Fig. 1). Diese Reflektorplatte konnte mittels einer Mikrometerschraube dem Quarz genähert und von ihm entfernt werden.

Die Änderung der Frequenz wurde nach dem Schwebungsverfahren mit einem konstanten Hilfssender gemessen, wobei eine Genauigkeit der Frequenzmessung bis auf 1 Hertz möglich war.

Das Ergebnis zeigt Fig. 2. Die Frequenzänderung wiederholt sich periodisch in Abständen von ½ Wellenlängen, also in etwa 1,7 mm und nimmt dabei allmählich ab. Die Größe der Änderung wurde bei kleinem Abstand des Reflektors zu etwa 70 Hertz gemessen. Das ist bei einer Grundfrequenz von 98100 Hertz $0{,}7^0/_{00}$. Doch wurden auch noch größere Werte beobachtet. Mit der Frequenzänderung ist eine Änderung der Schwingungsamplitude verbunden. In einzelnen

Fällen wurde ein Aussetzen der Schwingung an den Stellen der Frequenzminima festgestellt[1]).

Eine entsprechende Frequenzänderung kann man auch beobachten, wenn man den Quarz mit seinem Schirm als akustischen Empfänger benutzt (Fig. 3). Es wurden dazu zwei Quarze von gleichen Dimensionen verwandt. Der eine befand sich als Sendequarz im Gitterkreis des Senders, der zweite, der Empfangsquarz, bildete

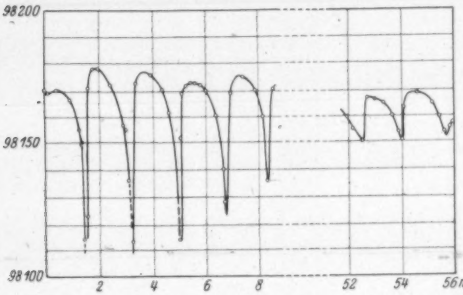

Fig. 2. Abhängigkeit der Sendefrequenz vom Reflektorabstand.

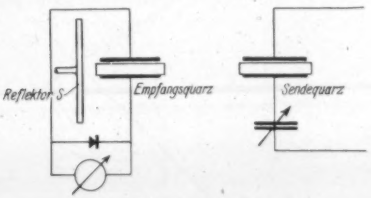

Fig. 3. Empfangsanordnung.

mit einem Zeigergalvanometer und parallel geschaltetem Detektor einen Empfangskreis. Beide Quarze standen sich mit ihren Strahlungsflächen in einer Entfernung von etwa 25 mm gegenüber. Hinter dem Empfangsquarz befand sich der verschiebbare Schirm *S*. Die Quarze wurden mit Hilfe der Luftspalte und einem dem Sendequarz vorgeschalteten Kondensator auf Resonanz abgestimmt. Bei der Aufnahme der Kurve wurde derart verfahren, daß der Abstand der reflektierenden Hartgummischeibe am Empfangsquarz geändert wurde. Dann wurde der Kondensator im Sendekreis so lange verstellt, bis wieder Resonanz eintrat. Die Frequenzänderung wurde wie oben durch Schwebungen gemessen. Das Ergebnis ist in Fig. 4 dargestellt. Die Frequenzänderung zeigt im großen und ganzen den gleichen Verlauf und die gleiche Größe, wie beim Sendequarz.

Die ganze Erscheinung ist von Bedeutung, weil sie, wie eingangs gesagt, eine Fehlerquelle bei der Verwendung der Quarze zur Regulierung hochfrequenter Ströme ist. Man kann die Rückwirkung und damit die Frequenz konstant halten, indem man den Quarz so einbaut, daß er seine Lage gegenüber seiner Umgebung nicht im geringsten ändern kann; was wegen der Halterung bekanntlich schwierig ist. Gelingt dies, so muß auch die Temperatur konstant gehalten werden, damit sich die akustische Wellenlänge und mit ihr

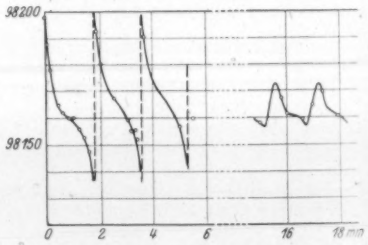

Fig. 4. Empfangsergebnis.

die Phase der zurückkommenden Wellen nicht ändert. Es könnte sonst dadurch ein scheinbarer Temperaturkoeffizient vorgetäuscht werden.

Man kann die akustische Frequenzänderung ganz vermeiden, wenn man den Quarz im luftleeren Raum schwingen läßt. Wo dies nicht möglich ist, kann man die Frequenzänderung vermindern durch unregelmäßige Gestaltung der Wände, durch Überziehen der Wände mit einem absorbierendem Medium, wie Watte, sowie durch Umgeben des Quarzes mit einem akustische Wellen stärker absorbierenden Gas, wie Wasserstoff oder Kohlendoxyd.

Ausführliche Mitteilungen über diese Versuche werden an anderer Stelle erscheinen.

Physikal. Institut d. Univ. Jena, 28. Febr. 1931.

(Eingegangen 6. März 1931.)

1) A. Hund (Proc. Inst. Radio Eng. **16**, 1072 bis 1076, 1928) sowie Sago Namba und Sadao Matsumura, General Properties of Piezo-Electric Quarz (Researches of the Electrotechnical Laboratory Tokyo, April 1929) haben bei Gelegenheit von Versuchen über den elektrischen Einfluß (Kondensatorwirkung) eines Luftspaltes zwischen Quarz und Elektrode auf die Frequenz dieses Aussetzen der Schwingung beobachtet. Sie fassen es als Absorption durch Resonanz des Luftspaltes auf. Auf die — oben beschriebene — Erscheinung einer damit verbundenen akustisch bedingten Frequenzänderung gehen sie nicht ein. D. W. Dye (Proc. Phys. Soc. London **38**, 399, 1926), der eine Näherungsformel für die elektrische Frequenzabhängigkeit vom Luftspalt gibt, bemerkt, daß für den Fall, daß sich stehende Luftwellen im Spalt ausbilden, die Frequenz von den durch seine Näherungsformel gegebenen Werten abweicht.

Einige Versuche mit Ultraschall.

Von Harald Straubel.

Hehlgans[1]) und Großmann[2]) zeigten, daß Schallwellen, die von der Stirnfläche eines stabförmigen Quarzoszillators ausgehen, eine zur Oszillatorachse vollkommen unsymmetrische Verteilung aufweisen. Die Ursache liegt darin, daß

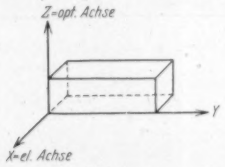

Fig. 1.

die Stirnfläche des Oszillators verzerrt schwingt. Denn der Stab versucht, entgegen der gewählten geometrischen Begrenzung in physikalisch ausgezeichneten Richtungen der Elastizität zu schwingen[3]) Fig. 1 zeigt, wie die Stäbe aus dem Quarz herausgeschnitten wurden, in Fig. 2 erkennt man, daß die Knotenlinie der Schwingung (mit Bärlappsamen sichtbar gemacht) schief zu der geometrischen Begrenzung des Oszillators liegt. Doerffler[1]) erhält auch bei Biegungsschwingungen ebenfalls eine schiefe Knotenlinie,

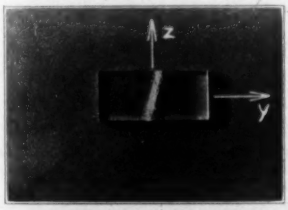

Fig. 2.

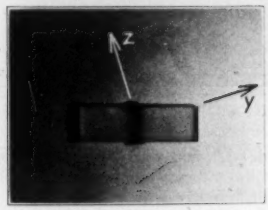

Fig. 3. Schwarzgefärbter Bärlappensamen.

Fig. 4.

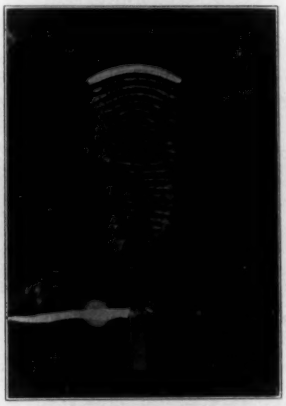

Fig. 5.

die erst bei Anregung der höheren Harmonischen der geometr. Begrenzung allmählich folgt.

Schneidet man aber die Stäbe in einer der oben erwähnten ausgezeichneten Richtungen, so liegt die Knotenlinie parallel zu der Stirnfläche (Fig. 3).

1) W. F. Hehlgans, Ann. d. Phys. **86**, 620 u. 621, 1928.

2) E. Großmann, Vortrag auf der Gautagung in Dresden, Januar 1931. (Diese Zeitschr. **32**, 222, 1931.)

3) H. Straubel, Vortrag auf der Gautagung in Dresden, Januar 1931. Vgl. auch die in der Zeitschr. f. Hochfrequenz-Technik erscheinende Diss. u. diese Zeitschr. **32**, 222, 1931.

1) H. Doerffler, Zeitschr. f. Physik **63**, 30—52, 1930.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

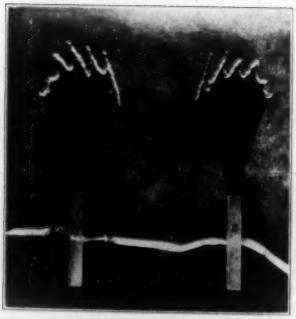

Fig. 9.

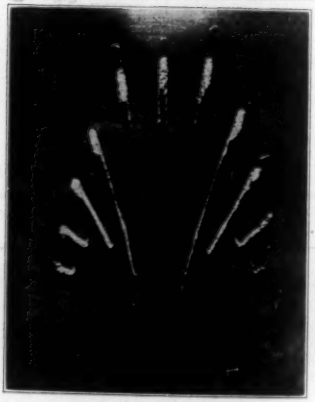

Fig. 10.

Die folgenden Versuche über die Schallausbreitung wurden mit derart geschnittenen Stäben gemacht. Als Antrieb diente ein kleiner Röhrensender von etwa 2 Watt Hochfrequenzleistung. Die Quarzflächen senkrecht zur elektrischen Achse waren versilbert, die Stromzuführung erfolgte durch angeklebte Folien (Lametta). Die Oszillatorfrequenz betrug 75000 Hz, entsprechend einer Wellenlänge in Luft von 4,4 mm. Abmessungen des Oszillators: in der Schwingungsrichtung 35 mm, in der elektrischen Achse 5 mm und senkrecht zu beiden 10 mm. Der Oszillator lag auf einer polierten Platte aus Isoliermaterial, die mit gut getrocknetem Bärlappsamen bestreut wurde.

Fig. 4 zeigt nun die von einem Oszillator ausgehende Luftbewegung[1]). Die Reflektion der Schallwellen an einem Hohlspiegel erkennt man in Fig. 5. Stellt man vor den Oszillator einen Spalt, dessen Breite klein gegen die Wellenlänge ist, so läßt sich das Auftreten der Huyghensschen Kreiswelle beobachten (Fig. 6).

Bei den folgenden Versuchen mit zwei Quarzen wurden diese hintereinander geschaltet. Denn obwohl ihre Eigenfrequenzen nur um 5 Hz differierten, ergab eine Parallelschaltung ein zu ungleich starkes Schwingen der

1) Vgl. E. Waetzmann, Über die ponderomotorischen Wirkungen des Schalles. Die Naturwiss. **16**, Nr. 35, 677—685, 1928.

Fig. 11.

Fig. 12.

Fig. 13.

Oszillatoren. In den Fig. 7 und 8 sieht man das Schallfeld zwischen zwei gegenüberstehenden Quarzen und zwar zeigt Fig. 7 die Erscheinung bei kleinem Abstand und schwacher Anregung, während Fig. 8 dieselbe Anordnung bei großem Abstand und entsprechend stärkerer Erregung zeigt.

In den Fig. 9 bis 13 sind die Quarze mit ihren Schwingungsrichtungen parallel nebeneinander gestellt. Bei größerem Abstand treten analog den optischen Erscheinungen an einem Doppelspalt Maxima und Minima der Bewegung auf. Liegen die Oszillatoren ganz zusammen, so bemerkt man eine bessere Richtwirkung des Schallstrahles als bei einem einzelnen Quarz. Man vergleiche hierzu die Fig. 13 und 4. Außerdem tritt kurz vor der Stirnfläche der Oszillatoren eine starke Einschnürung auf.

Eine genaue Untersuchung der Schallausbreitung um einen schwingenden Quarz ist mit den hier angewendeten einfachen Mitteln natürlich nicht möglich. Denn die Ausbreitung wird durch die Unterlage in einer Richtung wenigstens willkürlich begrenzt. Immerhin lassen sich mit dieser Methode bei episkopischer Projektion viele Erscheinungen aus der Optik einem größeren Zuhörerkreise leicht demonstrieren.

Für eine exakte Beobachtung der Schallausbreitung muß man den Quarz an den Stromzuführungen möglichst frei im Raume aufhängen und die Schallwellen etwa mit der Schlierenmethode oder mit einem Bolometer untersuchen[1]). Welcher Anteil an der Luftbewegung dabei der reinen Schallwirkung, und welcher einem Gleichrichtereffekt zuzuschreiben ist, bedarf noch der Klärung[1]).

Herrn Prof. Dr. Esau bin ich für sein Interesse und die Überlassung von Apparaten zu Dank verpflichtet. Ebenso möchte ich an dieser Stelle der Firma Carl Zeiß für die außerordentlich präzise Ausführung der Quarze danken.

1) H. Sell, Unters. d. Schallausbreitung mit einem Bolometer. Zeitschr. f. Techn. Physik **5**, 573, 1924.

1) Gleichrichtereffekt: F. Neesen, Wied. Ann. **30**, 441, 1887 und A. Meißner, Zeitschr. f. Techn. Physik **7**, 580, 1926.

Techn. Physikal. Institut der Universität Jena.

(Eingegangen 23. Februar 1931.)

Über die Definition der Sättigung einer Farbe nach Helmholtz.

(Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von W. Seitz[1]).

Von Clemens Schaefer und Herbert Pese.

In einer früheren Arbeit[2]) haben wir einige Resultate und Folgerungen des Herrn W. Seitz aus dem Jahre 1922[3]) kritisiert und — wie wir wenigstens glauben — widerlegt. Herr Seitz hat darauf in der in der Überschrift genannten Arbeit erwidert. Sie zwingt uns zu unserem Bedauern noch einmal zu einer Rückäußerung.

1) Physik. Zeitschr. **32**, 112, 1931.
2) Physik. Zeitschr. **31**, 720, 1930.
3) Physik. Zeitschr. **23**, 297, 1922.

1. Herr Seitz sagt jetzt: „Meines Erachtens sind diese (von Schaefer und Pese gefundenen) Abweichungen zu groß, um auf Ungenauigkeit meiner Apparatur, oder, wie Schaefer und Pese meinen, auf die spezifischen Eigenschaften des verwendeten Gitters und Hohlspiegels zurückgeführt zu werden. Ich vermute folgende Ursache: Die Lichter, die ich beobachtete, waren ziemlich schwach. Farbgleichungen gelten aber nur bei vollem Tageslicht, d. h. so lange Dämmerungssehen ausgeschlossen ist. Es erscheint mir jetzt zweifelhaft, ob diese Bedingung bei meinen Messungen genügend erfüllt war." Darauf haben wir zu erwidern:

a) Herr Seitz gibt jetzt selbst die Unrichtigkeit seiner Messungen zu, womit die von ihm gezogenen Folgerungen zusammenbrechen. Nur sucht er einen anderen Grund für den Fehler seiner Messungen, was für das Resultat jedenfalls gleichgültig ist.

b) Wir haben niemals die fehlerhaften Ergebnisse von Seitz auf „spezifische Eigenschaften des Gitters oder Hohlspiegels" zurückgeführt. Wir haben vielmehr gezeigt, daß Herr Seitz, um diese von ihm konstatierten Eigentümlichkeiten zu kompensieren, eine grundsätzlich falsche Methode verwendet hat, die anstatt zu bessern, die Resultate verschlechtern mußte. Dies scheint uns ein total anderer Sachverhalt zu sein wie derjenige, den man aus der Darstellung des Herrn Seitz herauslesen muß.

2. Herr Seitz schreibt jetzt: „Nun kann man selbstverständlich aus diesem Ergebnis keinen Schluß über die Brauchbarkeit der Helmholtzschen Theorie ziehen, sondern es handelt sich lediglich um die Frage, ob es zweckmäßig ist, einer Funktion der Grundempfindungen einen Namen zu geben, der nach dem sonstigen Sprachgebrauch im Widerspruch mit unserer Empfindung ist."

a) Mit dieser neuen Formulierung sind wir vollkommen einverstanden, ja, es war der Zweck unserer Arbeit, diesen Standpunkt klar zu machen. Denn in seiner ersten Arbeit heißt es ganz anders: „Es muß vorerst unentschieden bleiben . . . . . ., ob die Grunderregungskurven zu ungenau bestimmt sind, oder ob die Helmholtz-Exnersche Definition der Sättigung nicht dem tatsächlichen Empfinden entspricht, oder ob die ganze Drei-Komponenten-Theorie zu verwerfen ist."

b) Während Herr Seitz also seine Versuche früher als geeignet ansah, die obigen recht tiefgehenden Fragen entscheiden zu helfen, sieht er jetzt richtig ein, daß sie — falls sie richtig wären — höchstens dazu dienen könnten, über die Zweckmäßigkeit einer Namengebung zu entscheiden. Da man schließlich jedes Ding nennen kann, wie man will, wenn man nur konsequent ist, scheint uns dies gar kein Problem der Farbentheorie zu sein.

c) Im übrigen lassen sich — was Herr Seitz nicht erwähnt — für die Wahl der Bezeichnung „Sättigung" für den in Rede stehenden Helmholtz-Exnerschen Ausdruck wirklich Gründe anführen; man hätte wohl voraussetzen dürfen, daß Helmholtz solche hatte, als er die Bezeichnung wählte; doch wollen wir hierauf nicht genauer eingehen.

3. Herr Seitz schreibt jetzt: „. . . . . ., da ich über die mäßige Genauigkeit der Ostwaldschen Farbmeßmethode und Farbdefinition nie im Zweifel war. Bei aller Wertschätzung des Ostwaldschen Systems für die Praxis habe ich diese Ungenauigkeit nie bestritten, wie man aus einer Bemerkung von Schaefer und Pese folgern könnte." Indem wir nur bemerken, daß Herr Seitz in seiner früheren Arbeit die Ungenauigkeit der Ostwaldschen Methode jedenfalls niemals hervorgehoben hat, können wir uns über diese ausdrückliche Ablehnung des Ostwaldschen Systems um so mehr freuen, als bisher mehrfach — ohne daß Herr Seitz widersprochen hätte, — seine Arbeit als experimentelle Stütze dieses Systems angeführt wurde.

4. Herr Seitz sagt jetzt: „Wenn schließlich Schaefer und Pese glauben, die Angriffe, die von verschiedenen Seiten auf die Helmholtzsche Theorie gemacht wurden, auf mangelhafte Kenntnis der Leistungen dieser Theorie zurückführen zu müssen, so kann ich dieser Behauptung nicht generell zustimmen. Es sind aus den Reihen der Physiologen, Ophthalmologen und Psychologen von sehr ernst zu nehmenden Forschern Einwendungen gegen die spezielle Form der Helmholtzschen Theorie erhoben worden, die bis jetzt nicht widerlegt sind, die aber meines Erachtens unter den Physikern zu wenig Beachtung finden." Dazu möchten wir nur sagen, daß unseres Erachtens solche allgemeinen Sätze, wie sie sich auch in der ersten Seitzschen Arbeit finden, wenig Sinn haben, solange nicht expressis verbis gesagt wird, was der Kritiker unter „Helmholtzscher Theorie" eigentlich versteht. Daß unter Sachkennern über das Gebiet der niederen Farbenmetrik — und ausschließlich darum handelt es sich bei Seitz' Versuchen — irgendwelche Meinungsverschiedenheiten bestünden, müssen wir nach wie vor bestreiten.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität im März 1931.

(Eingegangen 16. März 1931.)

ber die Definition der Sättigung einer Farbe nach Helmholtz.

ntgegnung auf die Bemerkung der Herren emens Schaefer und Herbert Pese.)[1]

Von W. Seitz.

Da die Darstellung der Herren Schäfer und ese (siehe Absatz 1a) zu einer unrichtigen Beurteilung der Sachlage führen könnte, muß ich noch einmal Folgendes feststellen: Durch meine Wählversuche[2]) ist einwandfrei erwiesen, daß Farben, die für unser Gefühl gleich gesättigt und gleich weißlich erscheinen, die man, wie ich vorgeschlagen habe, als äquivalente Farben bezeichnen kann, nach der Helmholtz-Exnerschen Definition nicht gleiche Sättigung besitzen. Ich verzichte darauf, mich zu den übrigen Bemerkungen zu äußern, da sie meines Erachtens weniger von allgemeinem Interesse sind, und sehe die Diskussion hiermit für mich als beendet an.

Aachen, April 1931.

(Eingegangen 13. April 1931.)

1) Physik. Zeitschr. **32**, 381, 1931.
2) Physik. Zeitschr. **23**, 297, 1922 u. **32**, 112, 1931.

BESPRECHUNGEN.

A. Gemant, Elektrophysik der Isolierstoffe. Gr.-8°. VI u. 222 S. mit 76 Figuren Berlin. J. Springer. RM 20.—, geb. RM 21.50.

Der Verfasser, bereits bekannt durch eine Reihe wertvoller experimenteller und theoretischer Arbeiten über Isolierstoffe, gibt hier nun eine zusammenfassende Darstellung der modernen Isolierstoffforschung. Im ersten Hauptabschnitt des Buches behandelt er „Das normale Verhalten" in 3 Kapiteln (allgemeine Gesetzmäßigkeiten; die dielektrischen Molekeln; die Ionen im Dielektrikum) und dann in einem zweiten Hauptabschnitt „den elektrischen Durchschlag" in 4 Kapiteln (allgemeine Gesetzmäßigkeiten; der Durchschlag in Gasen; der Durchschlag in Flüssigkeiten; der Durchschlag fester Isolierstoffe). Wie der Verfasser im Vorwort selbst betont, hat er nicht so sehr Wert gelegt auf eine vollständige, handbuchartige Erfassung der ganzen Literatur, als vielmehr auf eine übersichtliche, Wesentliches hervorhebende, also mehr lehrbuchartige Darstellung. Wer die derzeitige Situation genauer kennt, wird gerne zugeben, daß bei der erforderlichen Auswahl des Stoffes „ein gewisser persönlicher Standpunkt unvermeidlich war" und wird anerkennen, daß diese Auswahl mit großem Geschick und möglichst objektiv getroffen wurde.

Wir besitzen zwar noch keine das ganze Gebiet der Isolierstoffphysik derart umfassende Darstellung, aber für jedes der hier behandelten Teilgebiete doch schon jeweils mindestens eine gute Monographie, und wir leiden heute in der Physik wirklich nicht unter zu wenig, sondern unter viel zu viel Büchern. Deshalb ist es schwer zu sagen, ob dieses Buch nun wirklich eine fühlbare Lücke ausfüllt. Aber es wird doch vielen Physikern, die in der Praxis stehen und meist keine Zeit mehr haben, sich an Hand der Originalarbeiten auf dem Laufenden zu halten, willkommen sein.

R. Seeliger.

R. Jaensch, Untersuchungen über die Grundfragen der Akustik und Tonpsychologie. Gr.-8°. X u. 172 S. m. 18 Fig. im Text. Leipzig 1929. J. A. Barth. Geh. RM 10.—.

Es handelt sich um den Abdruck folgender Arbeiten: 1. E. R. Jaensch, Die Natur der menschlichen Sprachlaute (Zeitschr. f. Sinnesphysiologie **47**, 1913; 71 Seiten); 2. Hans Lachmund, Vokal und Ton (Zeitschr. f. Psychologie **88**, 1—52, 1921); 3. Hans Lachmund, Über die Abhängigkeit der scheinbaren Schallstärke von der subjektiven Lokalisation der Schallquelle, ein Analogon zu den sog. zentralen Faktoren des Farbensehens (Zeitschr. f. Psychologie **88**, 53—55, 1921); 4. E. R. Jaensch und Georg Rothe, Die psychologische Akustik der Sprachlaute in ihrer Beziehung zu Fragestellungen der Wissenschaften von der Sprache (Zeitschr. f. Psychologie **97**, 89—126, 1924); 5. E. R. Jaensch, Untersuchungen zur Tonpsychologie (Bericht über den Kongreß f. experiment. Psychologie, Göttingen 1914. 7 S.). — Jaensch legt Wert darauf, die Ergebnisse seiner Sprachlautarbeiten in Parallele zu seinen Ansichten über den Gesichtssinn zu stellen (Eidetik) — siehe Vorwort. Er bestreitet, daß die Vokale als Klänge aufgefaßt werden müssen; er hält fest an einer Unterteilung des Hörsinnes in Geräuschsinn und Tonsinn und betrachtet die Vokale als Qualitäten des Geräuschsinnes. Die äußerst mühevollen Arbeiten — vgl. insbesondere Nr. 2 — bieten viel Interessantes, wenn auch den Folgerungen, die Jaensch bezüglich der Natur der Vokale aus seinen Beobachtungen zieht, vom physikalischen Standpunkte nicht zugestimmt werden kann. Man vergleiche hierzu die sachliche, klare Erörterung bei C. Stumpf, Die Sprachlaute, S. 221—226 und 411, 1926, die sich u. a. auch mit der Fourieranalyse der Jaenschschen rotierenden Schallerzeugungskurven befaßt. Eine kurze Stellungsnahme von Jaensch zu den bekannten maßgebenden Arbeiten F. Trendelenburgs über die Vokalanalyse findet man in der vorliegenden Schrift auf S. 152.

H. Hörig.

G. P. Barnard, The Selenium Cell, its properties and applications. With a preface by John W. T. Walsh. Gr.-8°. XXIX u. 331 S. m. 258 Fig. im Text. London 1930. Constable & Co. LTD. Geb. Sh 35.—.

Diese umfangreiche Monographie über Selenzellen und Selen überhaupt dürfte jedem Physiker, der sich mit dem Gegenstande näher zu befassen hat, willkommen sein. Etwa zwei Drittel des Werkes sind den physikalischen, auch chemischen, Eigenschaften des Selens im allgemeinen und der Selenzellen im besonderen gewidmet; ein Drittel entfällt auf die technischen Anwendungen. Einteilung des ersten Teils: 1. Geschichtliches und chemische Eigen-

schaften des Selens. 2. Konstruktion der Selenzellen. 3. und 4. Eigenschaften des Selens. Auf etwa 120 Seiten wird hier über die physikalischen Besonderheiten des Se gründlich referiert. Kapitel 5 befaßt sich auf etwa 30 Seiten mit der Theorie der Wirkung des Lichts auf Se.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die Literatur in vorbildlicher Weise zusammengetragen, benutzt und, was sehr wesentlich ist, in sehr exakter Art, mit vollständiger Titelangabe der einzelnen Arbeiten, zusammengestellt ist. In dieser Hinsicht ist das Buch eine Fundgrube. Auch die Art der Kurvenreproduktionen, Abbildungen und Tabellen läßt gediegene Stoffbearbeitung erkennen. Sehr angenehm sind für den Physiker auch mehrere Anhänge, in denen die physikalischen Konstanten des Selens, wiederum mit ausführlicher Literaturangabe, zusammengestellt sind. Auch ein brauchbares Register ist da. Die praktischen Anwendungen, die im zweiten Teile referiert sind, werden an Hand recht guter Skizzen besprochen, wie denn überhaupt das Buch ausgezeichnet ausgestattet ist. Auch hier ist wieder die umfangreiche, internationale Literatur recht gründlich zusammengetragen. Die Stoffeinteilung ist hier: 6. Allgemeiner Überblick über technische Anwendungen; 7. photometrische Messungen; 8. Optophon, Lichttelephonie; 9. sprechender Film, Bildtelegraphie, Fernseher. Jedenfalls ist das Buch äußerst brauchbar. H. Hörig.

W. Rogosinski, Fouriersche Reihen. (Sammlung Göschen Nr. 1022.) Kl.-8°. 135 S. Mit 4 Fig. Berlin-Leipzig 1930. W. de Gruyter & Co. Geb. RM. 1.80.

Das Büchlein enthält eine, auch moderne Forschungen berücksichtigende, Darstellung der Theorie der Fourierreihen, welche mathematisch weitergeht, als die bisher vorliegenden Einführungen. Anknüpfend an die physikalische Fragestellung wird (in den ersten Kapiteln) eine Einführung in das Problem gegeben und zugleich alles für den Physiker Nötige und Wissenswerte gebracht. Die übrigen Kapitel sind weitergehenden mathematischen Entwickelungen gewidmet (Konvergenztheorie mit Anwendung auf das Fouriersche Integraltheorem; Theorie der divergenten Fourierreihen; Eindeutigkeitssätze). Besondere Vorkenntnisse werden nicht vorausgesetzt, die mathematischen Hilfsmittel sind anhangsweise zusammengestellt. Das klar und zuverlässig geschriebene Büchlein ist eine sehr begrüßenswerte Neuerscheinung. Haupt.

D. Hilbert, Grundlagen der Geometrie. (Bd. 7 der Sammlung: Wissenschaft und Hypothese.) 8°. VII und 326 S. Mit 100 Fig. im Text. 7. Aufl. Leipzig und Berlin 1930. B. G. Teubner. Geb. RM 18.—.

Die vorliegende 7. Auflage des berühmten Werkes, dessen noch lange nicht erschöpfte Wirkungen weit über die Grenzen der Mathematik hinausreichen, unterscheidet sich von früheren durch zahlreiche Ergänzungen und Verbesserungen. Außerdem sind als Anhänge neu hinzugekommen drei Vorträge, welche Hilbert in Münster, Hamburg und Bologna gehalten hat. Die Lektüre dieser Vorträge, welche schönste Zeugnisse eines fruchtbaren wissenschaftlichen Optimismus und Meisterstücke wissenschaftlicher Darstellung sind, ist überaus reizvoll. Ein Sachregister ist beigegeben. Haupt.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Systemnummer 26: Beryllium. Hrsg. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von R. J. Meyer und Erich Pietsch. Gr.-8°. VIII u. 180 S. Mit 10 Fig. 8. Aufl. Berlin 1930. Verlag Chemie G. m. b. H. Preis RM 30.—, Subskript. RM 23.50.

In dem vorliegenden Band „Beryllium" des „Gmelin" ist unser heutiges physikalisches und chemisches Wissen von diesem Element in bewährter Weise gründlich und übersichtlich zusammengestellt. Seit seiner Entdeckung als Oxyd durch Vauquelin 1798 und als Element durch Wöhler 1828 hat das Beryllium ja lange Zeit nur die Rolle eines wissenschaftlich interessanten, aber seltnen und daher unwichtigen Elements gespielt. Es scheint nun, daß die Möglichkeit seiner elektrolytischen Gewinnung seit 1922 und die steigende Nachfrage nach Leichtmetall hierin Wandel schaffen könnten. Es haben sich in Deutschland und auch im Auslande Studiengesellschaften gebildet, die die technische Verwertung und vor allem rationellere Gewinnung des Berylliums orientierend erforscht haben. Diesen Bestrebungen ist es immerhin gelungen, den Preis innerhalb drei Jahren von 200 M/g auf 90 Pfg/g zu drücken. Wenn es auch nicht wahrscheinlich ist, daß diese Entwicklung zum Gebrauchsmetall ähnlich wie bei Aluminium oder Thorium usw. sich beschleunigt fortsetzen wird, so ist es doch sehr dankenswert, daß das Gmelinsche Handbuch dem Vorkommen, der Gewinnung und Verwendbarkeit des Metalls sowie der Produktions- und Preisentwicklung bereits ausführliche Sorgfalt gewidmet hat. Nach der wissenschaftlichen Seite hin sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Elements und seiner Verbindungen wieder in größter Genauigkeit und doch Übersichtlichkeit geschildert, wobei auch jeweils der den Physiker interessierende Teil gründlich berücksichtigt ist. Es sei unter anderem z. B. auf das interessante Li_2BeF_4 verwiesen, das nach V. M. Goldschmidt als leicht handzuhabendes „Modellmineral" zu natürlichen Silikaten dienen kann. An der Bearbeitung sind namhafte Teilnehmer der erwähnten neueren Berylliumforschung beteiligt.
Schwab.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der ord. Professor der darstellenden Geometrie an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Gustav Doetsch zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Freiburg i. Br., der Privatdozent an der Universität Leipzig Dr. Bonifaz Flaschenträger zum a. o. Professor für Physikalische Chemie ebenda.

Gestorben: Der Professor der Mathematik am Raffles College in Singapore R. K. Butchcart, der ord. Professor der anorganischen Chemie an der Königl. Universität Pisa Senatore Raffaello Nasini, der ord. Professor der Chemie am University College in Dublin Hugh Ryan, der Direktor des Victoria Jubilee Technical Institute in Bombay-Matunga A. James Turner (Chemiker).

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.